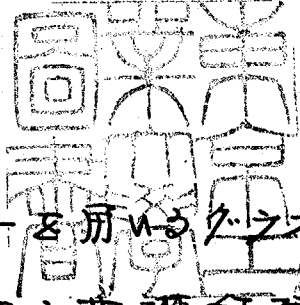


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	リビングポリア - を用いるグラフト共重合体生成反応に関する基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	石津浩二
Author(English)	KOJI ISHIZU
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第797号, 授与年月日:1975年9月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第797号, Conferred date:1975/9/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



リボンがホリヤーを削いたクニフトが重合体  
生成反応に關する基礎的研究

石 津 浩 二

東京工業大学 388392

# 目 次

第1章 序論	- 1 -
第2章 1) 分岐クラフト共重合体の生成に与えるクラフト位置下及ぼす溶媒の効果	
§ 2.1 緒言	- 6 -
§ 2.2 実験	
2.2.1 試薬の調製	- 9 -
2.2.2 PMMA とホリ ( $\alpha$ -メチルステリル) アニソンの反応	- 9 -
2.2.3 クラフト共重合体の分離とキャラクタリゼーション	- 10 -
2.2.4 AB型ブロック共重合体の合成とキャラクタリゼーション	- 10 -
§ 2.3 結果およびその考察	
2.3.1 PMMA とホリ ( $\alpha$ -メチルステリル) アニソンの反応	- 11 -
2.3.2 クラフト共重合体の分離	- 11 -
2.3.3 AB型ブロック共重合体の特性	- 13 -
2.3.4 クラフト共重合体のGPC	- 17 -
2.3.5 クラフト共重合体の組成	- 17 -
2.3.6 クラフト位置下及ぼす溶媒の効果	- 20 -
§ 2.4 おわりに	- 22 -
第3章 スターホリマーを用いた分岐クラフト共重合体のクラフト位置の決定	- 24 -
§ 3.1 緒言	
§ 3.2 実験	
3.2.1 試料の調製	- 25 -

3.2.2.	3成分スターポリマーの合成	-26-
3.2.3	1成分トランス共重合体の合成反応	-27-
§3.3	結果およびその考察	
3.3.1	1成分トランス共重合体の合成とそのGPC	-28-
3.3.2.	3成分スターポリマーのGPC	-32-
3.3.3.	1成分体合成におけるトランス位置に及ぼす反応成分の重合率の影響	-34-
3.3.4.	1成分体合成におけるトランス位置に及ぼす幹重合率の影響	-37-
§3.4	まとめ	-40-
第4章	AB型ブロック共重合体とリビングポリマーの反応によるトランス共重合体の合成	
§4.1	緒言	-42-
§4.2	実験	
4.2.1	試薬の調製	-43-
4.2.2	AB型ブロックポリマーとホリ (α-メチルステリル) アニオンの反応	-44-
4.2.3.	トランス共重合体の分離およびそのキャラクタリゼーション	-45-
§4.3.	結果およびその考察	
4.3.1	AB型ブロック共重合体とリビングポリマーの反応	-46-
4.3.2	2成分トランス共重合体の分離とキャラクタリゼーション	-47-
4.3.3.	2成分目のトランス位置に及ぼす溶媒の効果	-49-

§4.4	おとめ	- 49 -
オ5章	多分散クラフト共重合体の生成反応	
§5.1	緒言	- 51 -
§5.2	実験	
5.2.1	試料の調製	- 52 -
5.2.2	クロルメチル化ポリステレンとポリステリルア=オ ノのカップリング反応	
5.2.2.1	測定装置	- 52 -
5.2.2.2	測定方法	- 53 -
5.2.2.3	反応条件	- 54 -
5.2.3	生成物のキャラクタリゼーション	- 54 -
§5.3	生成反応の考察	
5.3.1	生成反応に与える溶媒の影響	- 55 -
5.3.2	生成反応に与えるリビングポリマーの量の影響	- 59 -
5.3.3	生成反応に与える反応温度の影響	- 59 -
5.3.4	多分散クラフト共重合体の生成反応の考察	- 63 -
§5.4	おとめ	- 65 -
オ6章	クラフト共重合体の生成速度	
§6.1	緒言	- 66 -
§6.2	実験	
6.2.1	PMMAおよび(MMA-d-メチルステレン)スロ ック共重合体と $\text{Cu}^{2+}$ のカップリング反応	
6.2.1.1	試料の調製	- 68 -
6.2.1.2	反応装置	- 68 -

6.2.1.2	測定方法	- 69 -
6.2.1.3	反応条件	- 70 -
6.2.1.4	生成物のキャラクタリゼーション	- 70 -
6.2.2.	クロルメチル化ポリステレンと $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ のカップリング反応	
6.2.2.1	概説	- 70 -
6.2.2.2	試料の調製	- 71 -
6.2.2.3	反応装置および測定方法	- 71 -
6.2.2.4	反応条件	- 73 -
6.2.2.5	生成物のキャラクタリゼーション	- 73 -
§ 6.3	結果の検討	- 73 -
§ 6.4	結果と考察	- 76 -
6.4.1	PMAと $\text{St}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$ のカップリング反応	- 76 -
6.4.2	(PMA-d-メチルステレン)ブロック共重合体と $\text{St}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$ のカップリング反応	- 81 -
6.4.3	クロルメチル化ポリステレンと $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ のカップリング反応	- 85 -
6.4.4.	生成物のキャラクタリゼーション	- 91 -
6.4.5.	$k_B$ の算出	- 92 -
§ 6.5	まとめ	- 93 -
第七章	反応機構を伴うブロック共重合体の生成反応	
§ 7.1	緒言	- 95 -
§ 7.2	実験	
7.2.1	試料の調製	- 96 -

7.2.2	反応場遷移および測定	- 96 -
8 7.3	結果およびその考察	
7.3.1	反応拡散を伴うトラフト共重合体生成反応にお けるモノマー濃度の影響	- 97 -
7.3.2	遮蔽についての考察	- 102 -
8 7.4	まとめ	- 104 -
第8章	トラフト生成過程のモデル的考察の試み および生成体の構造の推定	
8.1	緒言	- 105 -
8.2	秩序モデルと鎖長の統計的取り扱い	
8.2.1	概要	- 108 -
8.2.2	分岐高か子のセクメント密度	- 109 -
8.2.3	生成段階にらける反応確率	- 114 -
8.3	結果およびその考察	
8.3.1	トラフト過程の反応確率	- 116 -
8.3.2	逐次反応速度定数と理論反応確率との比較	- 118 -
8.4	まとめ	- 120 -
第9章	総括	- 122 -

技橋論文

謝辞

# 第1章 序論

従来、高分子-高分子官能基間の反応はその遅い拡散性、セグメント間の排除体積効果などのため、低分子の反応とは異なる現象、たとえば拡散律則性、あるいは分子形態の影響を受けるといわれるなどの特徴が知られている。これらの高分子を用いるための現象には必ずしも意味が明確ではないものがある。

本研究は、側鎖に官能基を有するポリマーと末端に官能基を有するポリマーとの高分子反応を述べ、この反応で低分子間の反応と異なる点がある。もしあればその原因は何に起因するか検討することの一つの目的である。必然的な結果として、この反応はグループ共重合体の生成反応に相当し、高分子-高分子官能基間の反応の基礎的知見を得るという目的の他に近接性による重率視されつつある複雑な分子構造をもつ高分子生成過程の研究という目的も含んでいる。

ポリマー分子内部に生成のブロック性をもたせる方法として、グループ反応は古くからの研究の対象とされてきた。ラジカルグループ法、放射線グループ法、無酸素グループ法などが代表的な例としてあげることが出来る。これらの方法による生成物は、多くの場合単独重合体を含み、かつ広い組成、枝数および枝鎖長の分布をもっている。特にラジカルグループ法や放射線グループ法ではグループ効率あまり高くなく、高分子1分子当りの枝数は1以下ということが多い。また生成に際しては、生成体の複雑な分布の重なり(分子組成、枝数、枝鎖長、幹鎖長)と、反応過程の複雑な重なりのため、反応系あるいは反応生成物の平均的な特性、あるいは平均組成、重合度、グループ率などは多くの場合研究されてきた。

近年に至って  $\delta$  square リンゴリによってリビングポリマーを捉見す。その重合反応および利用法の発展に伴ない、ようやく分岐点の数、枝および鎖重合度の既知なクラフト共重合体の合成および物性に關する研究が盛んに行なわれてきた。しかしながら合成の面から見ると、研究内容はリビングポリマーを用いる以前の方法を踏襲し、生成クラフト共重合体の組成、挿入枝数についての報告が大部分であり、生成反応に關する報告はほとんどない。例えば Rempp (2,3) はリビングポリステレンを用いて、PMMA, ポリ塩化ビニルと反応させ、枝重合反応および分岐数の異なる種々の多分岐性の共重合体を合成した。しかしながら、先に述べた生成段階の詳細な検討の欠如のため、その内部構造、たとえば、もとも規定に近い構造のクラフト体を与えるといわれているリビングポリマーと側鎖官能基間の反応によって得られる生成物では、高分子上の枝の分布などは不明のままであるし、またこのような観点から、その研究は皆無に近い。高分子側鎖-基官能基間の反応によって枝を挿入する場合、このような生成段階の詳細な検討の欠如は構造決定に非常な危険を伴うことになる。たとえば、高分子中に平均  $\sim 2$  本の少ない枝を挿入した場合、反応も全体として非等量枝数の多いものにもポリマーと混在するものと見られ、また肉一な形の分子も生成したとしても、それはブロック共重合体に近いとあるいはスターポリマーに近い構造をもつと全然不明である。

一方、上に述べたリビング重合法によって定鎖長のクラフト共重合体、AB型、ABA型ブロック共重合体も合成され、従来のラジカル重合法で得られるランダム共重合体と併せて三者の物性的比較研究も盛んに行なわれるようになってきた。この結果、組成および重合度は同じでも分子内構造の差によって性質(相互溶解性、溶媒への溶解性、反応ポリマーとの相溶性

腐敗など)は変わり変わることと判明している。 又たとえば: Riess  
 (4.5) は S-π 型, π-π-β 型 および π-β-π 型のブロック共重合体  
 (β: ステレン, π: MMA を表わす)について、そのエマルジョンの安定性や腐敗などを測定し、その組成、分子量およびホリマー構造により変化のめらめることを報告している。 また Kohler (6.7) は ステレン-イソブレン系のブロック共重合体の相溶性について検討し、その構造の差などにより著しい物性値の変化があることを述べている。 導入された枝数が多い場合でも至成する共重合体の構造は不明のわけであり、代表は対一な至成物を与えるといわゆる多分岐クワフト共重合体の場合にもこのようなおそれがあるのではないかと考えられる。 つまり至成体までの至成過程は組成的には単一であるとしても一つの分子に着目した場合、分岐点と幹筋分子上に存在しているのと、ラジカルに存在するのと不明のままである。 この幹筋分子上での分岐点の分布を物性の測定より推定しようとするとき、いくつかの枝がある場合、いくつかの枝を以てし、それゆえ多分岐体の物性測定による構造推定は不可能に近い。

次に高分子反応の観点から見るならば、高分子側鎖と高分子本体の反応は、(i) 多官能性高分子と高分子本体間の反応のため高分子効果といふものも反応にどのような影響を及ぼすのか (ii) 逐次・競争反応になるため至成過程はより解明が困難となる といふ点がある。

(i) については次のことと問題点となる。 一般に高分子側鎖基と他の試薬との反応では Flory の等反応性<sup>8)</sup>の理論が成立し、側鎖は等しい確率で反応するとして取り扱えることが多い(隣接基効果などの例外はある)。 この考えは高分子-高分子間反応(ゲル化の理論など)にもこれまで適用されてきた。 鎖の connectivity および セグメントのポテンシャル効果を考慮すれば、本質的な構造のゆがみがあり、この

反応の中ラネカ高カナ官能基向及添にどのよう影響する及興味ある所  
である。

次に(1) 及添及塩基・競争及添であることについて考える。1) 本の  
研究がナに注目する所。 叔カ段階前と結合するゆけでクラフト1 及添セ  
クメントが長鎖であることと考えると、叔カ層あるカナ内の官能基を空  
間前にもめる確率も存在し、これは次の及添に大きく影響することと予  
想される。

高カナ側鎖官能基とリビンケホリマーとの重合及添に於ける以上のよ  
うな向鎖について、本例等は次のような観念も検討した。

オ1) 章: 序論では本研究の目的および意義について述べた。 オ2  
章では全成系序と全成クラフト共重合体の構造の成趣において、1) 分岐  
クラフト共重合体を合成し、その性質も全成段階に於けるクラフト位  
置にも及ぼす溶媒の影響を検討した。 オ3章では3) 分岐の重合体の異なる  
スターホリマーを合成し、これをモデルとして、1) 分岐クラフト共重  
合体の全成に於けるクラフト位置と推定し、幹および枝重合体も及ぼす  
影響について検討した。 オ4章ではオ1) 分岐のクラフト過程において  
その確かな場合、オ2) 分岐の官能基とのみ及添したとするとAB型ブロック  
共重合体の構造もホリマーも全成するゆり下、これを幹高カナと  
して2) 分岐クラフト共重合体を合成し、その性質もオ2章と同様に全成  
段階に於けるクラフト位置にも及ぼす溶媒の影響を検討した。 オ5章で  
は多分岐クラフト共重合体の全成に於ける経路も及ぼす、全成過程に於  
ける及添溶媒、叔高カナのカナ量および及添過渡の初層を検討した。  
オ6章ではクラフト共重合体全成の速度及添速度定数を若干測定するた  
め、オ5章で推論したクラフトマナ分岐による及添の妨害(遮蔽)の  
概念も若干のものがあることとを検討した。 オ7章では及添速度と

いう手技を用いて、この反応を緩和して、誘入反応を増加させることか  
 できるかどうか。またオラウチと付加の観点から反応という概念を正し  
 いに説明する。オラウチ下の単純 Markov 過程を用いて、グループの過  
 程を記述し、生成物の分布を決定する試みを行なった。オラウチ下の本  
 論文の説明を行ない、得られた結果から採集されたデータの整理について述  
 べる。

### 文献

- 1) M. Szwarc, M. Levy, and R. Miljkovich, J. Am. Chem. Soc., 78,  
2656 (1956)
- 2) G. Finay, Y. Gallot, J. Parrod, and P. Rempp, J. Polym. Sci., 58  
1363 (1962)
- 3) Y. Gallot, P. Rempp, and J. Parrod, J. Polym. Sci., B1, 329 (1963)
- 4) J. Periard, A. Banderet, and G. Riess, J. Polym. Sci., B8, 109  
(1970)
- 5) J. Periard and G. Riess, Kolloid Zeitsch., 248, 877 (1971)
- 6) J. Kohler, G. Riess, and A. Banderet, Europ. Polymer J., 4,  
173 (1968)
- 7) J. Kohler, G. Riess, and A. Banderet, Europ. Polymer J., 4,  
188 (1968)
- 8) Flory (坂小文、金丸魏訳) "高分子化学(上)" 東京(丸善)  
(1960) p 67.

# 第2章 1)分岐ケラフト共重合体の生成におけるケラフト位置 による溶解効果

## § 2.1. 緒言

従来、ポリマー側鎖基と他の試薬の反応については、各側鎖基の構造反応性をわけていふか、あるいは単に反応性でなくとも隣接基効果など比較簡短な鎖間隔の効果の問題となつてきた。反応生成物は側鎖反応基がポリマー中に割合均一に分布しているかより、ある程度大まな数の連続したセグメントについて考えれば、ポリマーのどの部分もほとんど均一な構造をもちつと推定される。\*

しかし、側鎖基と反応する試薬が高分子量のものであると、側鎖基と急速に反応するものなどでは、側鎖反応基数に比し、反応点が非常に少ない場合、この単に反応性の仮定が成立するかどうか疑問である。もしこの仮定が成立しないとすれば、ポリマー側鎖とポリマー末端との反応によるケラフト共重合体および架橋物は、その反応条件によつて構造を異にするはずである。

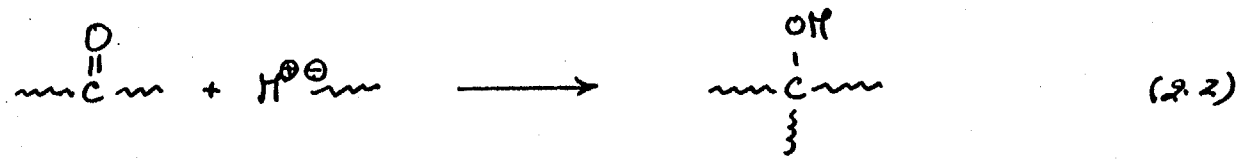
本章では、毎に1つの骨格高分子に1つ以上の高分子を導入されない(1:1-ケラフト共重合体)と反応条件を選び、ポリマーのどの部分の側鎖がどのよう割合で反応するか、反応位置に偏りがあるかどうかを調べる。

リビング重合法の飛躍とともに、リビングポリマーはその単分散性、大まな反応性かつ重合を容易にするなどの利点のためケラフト反応に利用されてきた。このため高分子としてポリ(α-メチルステレン)ア=オンを選んだ。α-メチルステレンは単重合性モノマーであるから、充分低温(-78°C)に保つて単分散のポリマーを得

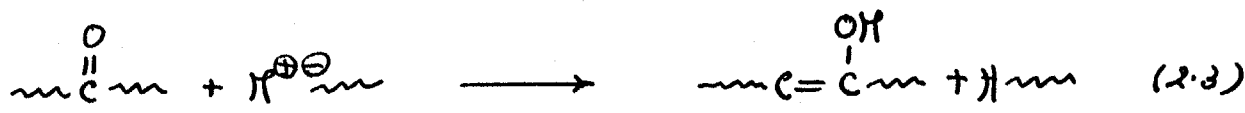
られる。骨格高分子はリビングポリマーとの反応でクラフト1次反応点及び電子移動が起き、骨格高分子の任意の位置で切断が起すは逆に構造及び側鎖基の反応性を議論する場合不適当である。脂肪族エステル類とリビングポリマーは一般に次の反応を示す。



ついでカルボニル基は



また



と反応する可能性があるが<sup>1)</sup>、ジエチルアジペートとニブレンのリビングポリスチレンの重量反応で原料ポリマーより非常に少ない量のオキシ可溶性ポリマーを生成するという従来の結果から考えると<sup>2)</sup>、(2.2) および (2.3) の反応は高温では (2.1) の反応に比べて非常に遅いと考えられる。反応に影響を与える因子として骨格高分子の溶液中での形態(良溶媒-劣溶媒までの混合溶媒組成比)について検討した。

ここで得るクラフト共重合体は各分子全部が1:1クラフト共重合体であることが必ずである。そのため抽出操作により単独に1:1クラフト共重合体を分離し、Sephadex LH-20 で数回に分けて分別した。初期分別物と最終分別物の元素分析、IR 定量及びクラフト1次位置を推定する場合の基準として、PHMA分子の末端の側鎖基とリビングポリマーがカップリングした場合のモデルとあるためAB型ブロック共

重合体を別々に合成した。Freysse によるポリステリルア=オンの  
 オキシエチレンの  $\gamma$ -diphenyl ethylene で処理して脱色と防止ある合成  
 法を用いた<sup>3)</sup>。一方、PMMA の中央のエステル基をカップリング  
 反応型（ $\gamma$ -カップリング型） $\gamma$ -ブタジエン重合体の合成は不可能のため、  
 Sephadex LH-20 で分別した最終分別物はセンダーカップリン  
 グ型  $\gamma$ -ブタジエン重合体と類似した構造をもつものと考えた。その後  
 の  $\gamma$ -ブタジエン重合体について、フルパーミエーションクロマト  
 グラフィー (GPC)、粘度測定などにより反応条件と生成物の構造の  
 関連を調べた。合成した  $\gamma$ -ブタジエン重合体の組成および分子量が  
 一定でも種々の反応条件下でグラフト位置の異なる重合体が得られ  
 たことは当然、その構造は異なるはずである。GPC の分別は一般に  
 ポリマーの分子量の異なる  $\gamma$ -ブタジエン重合体<sup>4)</sup>。一方、 $\gamma$ -ブタジエン重  
 合体の分子量が同じ場合、直鎖状高分子の固有粘度（流体力学的大ま  
 さと考えるとよい）は枝分かれ高分子のそれとくらべて大きくなることは知ら  
 れている<sup>5)</sup>。これらのことを考えると、GPC はポリマーの構造中  
 での分子量を知る上で極めて有効な手段であるといえる。これらの  
 理由から生成した  $\gamma$ -ブタジエン重合体の GPC を測定し、併せてブロック  
 カップリング型  $\gamma$ -ブタジエン重合体の大まかの基準となる AB 型ブロック  
 重合体の GPC も測定した。

\*  
 ポリマーの重合度を  $p$  とし、連続する  $q$  個のセグメント（ポリマーの  
 任意部分）であつ

$$p \gg q, \quad q \gg 1 \quad (2.4)$$

のようならば成り立つ。この  $q$  個のセグメント中に含まれる倒鎖の数は

$n$  が反応しているとする。ポリマーのある任意の部分での  $n$  が  
 全てほとんど等しい場合、ポリマーの内部構造は単位の大きさで決ま  
 る。隣接効果がある、 $n$  として  $n$  が充分大きい場合は  $n$  が  
 任意の部分でほとんど等しいようになり得る。

## 8.2.2. 実験

### 2.2.1. 試薬の調製

PMMA は開始剤として  $d, d'$ -アゾイソブチロニトリル (AIBN) を用い、アセトン中  $60^\circ\text{C}$  で窒素雰囲気下で通常のラジカル重合 (溶媒、トルエン) により得る。得られた PMMA (1% アセトン溶液) をメタノールで非溶媒として析出させ沈殿物を得る。各分取物は一度再沈澱して乾燥し反応サンプルとする。PMMA の分子量は粘度測定で求め<sup>6)</sup>。測定にはウイロー-テグラー計を用いる。

$$[\eta] = 0.71 \times 10^{-4} \eta_{sp}^{0.73} \quad \text{トルエン溶液, } 25^\circ\text{C}$$

ポリ ( $d$ -メチルステリル) アクリレートは開始剤として  $n$ -BuLi を用い、THF 中、 $-78^\circ\text{C}$  で通常のリビング重合により得る。リビングポリマーの末端濃度を求めるため、大過剰の  $n$ -ステルスロマイドと反応させ、生成した  $\text{LiBr}$  塩を Volhard 法<sup>7)</sup> で沈殿測定する。ポリ ( $d$ -メチルステレン) の分子量は  $n$  の粘度から算出<sup>8)</sup>。

$$[\eta] = 7.81 \times 10^{-5} \eta_{sp}^{0.73} \quad \text{トルエン溶液, } 25^\circ\text{C}$$

### 2.2.2. PMMA とポリ ( $d$ -メチルステリル) アクリレートの反応

Fig. 1 に反応装置を示す。反応 A 部に一定量の PMMA と  $n$ -BuLi を THF 中で混合し密封する。全体を  $60^\circ\text{C}$  とし、 $-78^\circ\text{C}$  に 4 時間以上放置し、リビングポリマー溶液をウイロー-テグラー計で測定する。

図のマフネットは共スリハな。て  
かり滴下をコントロールするこ  
からなる。こいでリビンチカ  
マ一末断教はPMAのカタ教  
り及なりムマなるよう留意  
。なお混合溶媒の反応では別  
トメチルシクロヘキサンのアン  
ルを装置に付ける。

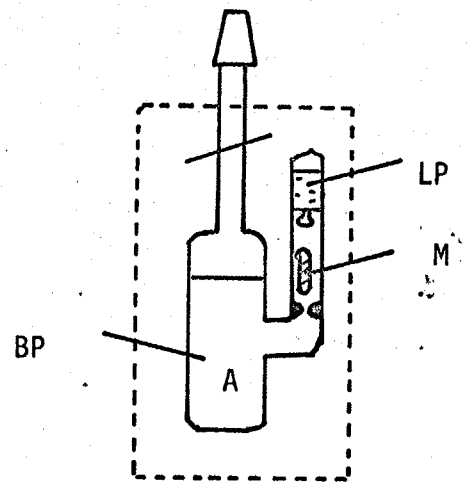


Fig 2.1 Reaction apparatus: LP, Solution of living polymer; BP, Solution of backbone polymer; M, Magnet coated with glass.

2.2.3 クラフト共重合体の  
構造とキャラクタリゼーション

反応生成物はクラフト共重合  
体とPMA, かり(d-メチル  
ステレン)の本末共重合体の混合物と考  
えられる。こいでシクロヘキサ  
ン-アセトニトリル系でソックスレー  
抽出<sup>9)</sup>。完全に共重合体の  
を分離した。こいで得られたクラフト  
共重合体は組成が一定であるこ  
いからである。こいで分析した  
クラフト共重合体をSephadex LH-20  
(溶媒, γ-ブチロラクトン)で  
成分に分別し、初期および最終の  
分別物の元素分析, IR測定  
による組成を確認した。また  
Sephadex による分別は, GPC  
の分別機構と同様。共重合  
体の分子構造と考えられる。各  
分別物の固有粘度と平均分子量  
の測定から推定される。こいで  
分析した(溶媒, トルエン;  
25°C)。

2.2.4 AB型ブロック共重合体の合成と  
キャラクタリゼーション  
かり(d-メチルステレン)ア  
ニリンの末端に1,1-diphenyl ethylene

で処理して、ア=オン位置を低下させ、PMAのエステル基をリビンク  
 ホリアーと反応して取り除くことを行う。生成物はクロロアセ  
 トンアセト=トリル系でホモポリマーを抽出し、AB型ブロック共重合  
 体を単離する。ブロック共重合体の数平均分子量は浸透圧法 (Mech-  
 rolab Model 502 Membrane Osmometer) で溶媒トルエン, 37°C  
 で測定する。AB型ブロック共重合体の分子量 (2.2.3) で分析する。  
 クラフト共重合体のGPC測定条件を示す。

使用GPC, Waters Model 200 GPC Instrument; 溶媒, THF  
 カラム構成, 10<sup>5</sup>, 10<sup>6</sup>, 10<sup>5</sup> Å; 濃度, 0.3 g/dl  
 流速, 1 cc/min; 注入量, 2 cc; 注入時間, 90 sec  
 測定温度, 25°C

2.3 結果と考察

2.3.1. PMA とホリ (d-メチルステリル) ア=オンの反応

混合溶媒組成比 (THF - メチルクロロアセト) を変化させ (50cc  
 : 9cc ~ 50cc : 3cc), PMA とリビンクホリアーの反応を行な  
 う。この反応条件と結果を Table 2-1(a), (b) に示す。リビ  
 ンクホリアーの分子量は R-1 ~ R-3 では  $3.00 \times 10^5$  であり R-4 ~ R-6  
 では  $1.5 \times 10^4$  である。ここでリビンクホリアーと PMA が反応  
 する以上はクラフト) がないように注意する。

2.3.2. クラフト共重合体の分離

Table 2.2 は生成した共重合体の抽出結果を示している。Fig 2.2  
 は各抽出部ホリアーのIRを示している。この図からわかるよ  
 うに、(a) のクロロアセト抽出部は  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aromatic

Table 2.1 Coupling reaction between PMMA and poly( $\alpha$ -methylstyryl)anion in THF - methylcyclohexane

(a)

No.	MCH <sup>a</sup> volume, cc/total volume, cc	PMMA, <sup>b</sup> g	Living <sup>c</sup> polymer, g	Yield, g
R-1	9.3/50	1.589	1.292	2.609
R-2	5.8/50	1.670	1.292	2.489
R-3	4.0/50	1.663	1.293	2.441

<sup>a</sup> MCH, methylcyclohexane; reaction temp., -78°C.

<sup>b</sup>  $M_w$ ,  $1.20 \times 10^5$ .

<sup>c</sup>  $M_w$ ,  $3.00 \times 10^5$ .

(b)

No.	MCH <sup>a</sup> volume, cc/total volume, cc	PMMA, <sup>b</sup> g	Living <sup>c</sup> polymer g	Yield, g
R-4	5.0/50	1.588	0.660	1.965
R-5	4.6/50	1.588	0.623	1.635
R-6	2.7/50	1.588	0.620	1.985

<sup>a</sup> MCH, methylcyclohexane; reaction temp., -78°C.

<sup>b</sup>  $M_w$ ,  $1.05 \times 10^5$

<sup>c</sup>  $M_w$ ,  $1.5 \times 10^4$

ring) 示性吸収を示す。ポリ (d-メチルステレン) のポモノマーであることはわかる。また (b) のアセトニトリル抽出部は  $1730 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  ester bond) 示性吸収を示す PMMA のポモノマーである。抽出部に残るポリマー (c) は両者の吸収を示すことがわかる。ブロック共重合体であることが示される。

Table 2.2 Extraction of produced copolymer

No.	Reaction products, g	Extracted by cyclohexane, g	Extracted by acetonitrile, g	Unextracted polymer, g
R-1	2.454	0.285	0.792	1.369
R-2	2.337	0.131	1.082	1.124
R-3	2.263	trace	0.341	1.922
R-4	1.978	0.121	0.880	0.977
R-5	1.659	trace	0.467	1.193
R-6	1.957	trace	0.855	1.102

### 2.2.3. AB型ブロック共重合体の特性

AB型ブロック共重合体の分子量および組成の特性値を Table 2.3 に一括して示す。[ $\eta$ ] は流体力学的大きさを表わす<sup>10)</sup> であり、d-メチルステレン鎖長および PMMA 鎖長の各々の  $\log [\eta]$  値とそのブロック共重合体の流体力学値に対して三次元座標でプロットした (図 2.3)。ここで用いたそれぞれのブロック共重合体の GPC を Fig. 2.4 に示す。反応に使用した PMMA, リビックポリマーのそれぞれの固形物および分子量は既知なので Fig. 2.3 において内挿すれば、ブロック型カッポリマーの) - グラフト体の流体力学値を求めると出来る。

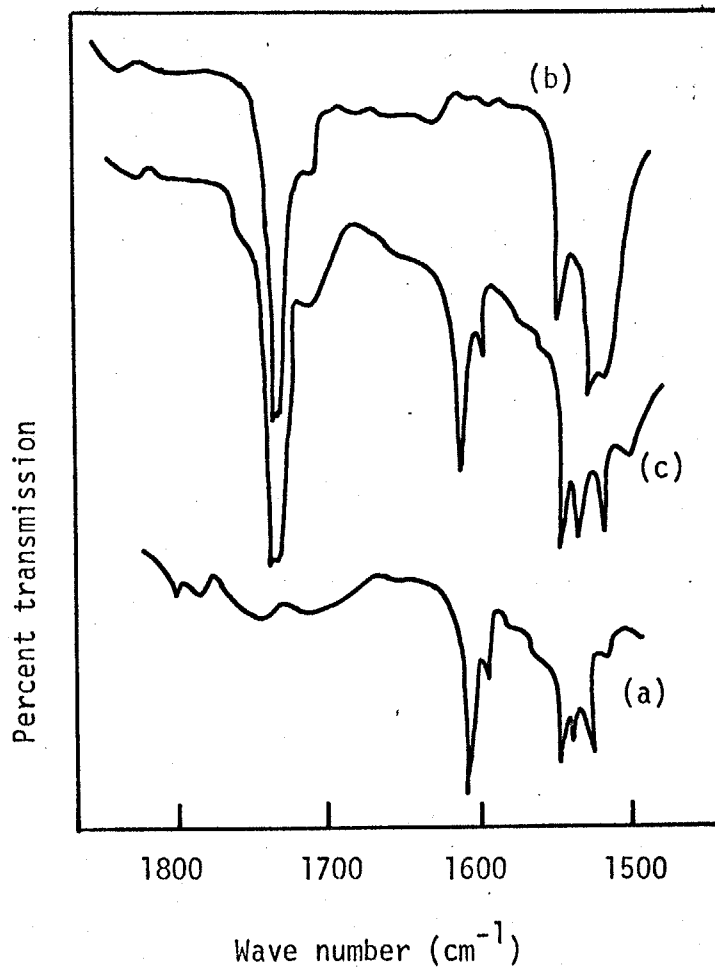


Fig 2.2 Infrared spectra of the polymers extracted:  
(a), extracted by cyclohexane; (b), extracted by acetonitrile; (c), unextracted polymer.

Table 2.3 Summary of block copolymer

No.	Molecular weight		Intrinsic viscosity		Count of elution peak		
	Block polymer <sup>a</sup>	$\alpha$ -methylstyrene length <sup>b</sup>	Block polymer length	$\alpha$ -methylstyrene MMA length <sup>c</sup>			
B-1	$3.41 \times 10^4$	$3.30 \times 10^4$	$1.06 \times 10^3$	0.655	0.156	0.012	22.0
B-2	$1.04 \times 10^5$	$5.41 \times 10^4$	$4.97 \times 10^4$	0.940	0.224	0.190	21.7
B-3	$3.09 \times 10^4$	$6.4 \times 10^3$	$2.48 \times 10^4$	0.245	0.047	0.114	23.2
B-4	$1.61 \times 10^4$	$6.4 \times 10^3$	$9.68 \times 10^3$	0.335	0.047	0.057	23.5
B-5	$1.22 \times 10^4$	$6.4 \times 10^3$	$5.79 \times 10^3$	0.252	0.047	0.040	24.0
B-6	$7.13 \times 10^5$	$1.67 \times 10^5$	$5.46 \times 10^5$	2.00	0.506	1.100	18.2

<sup>a</sup> By Membrane Osmometer in toluene at 37°C.

<sup>b</sup> By intrinsic viscosity in toluene at 25°C.

<sup>c</sup> By relationship between molecular weight and intrinsic viscosity.

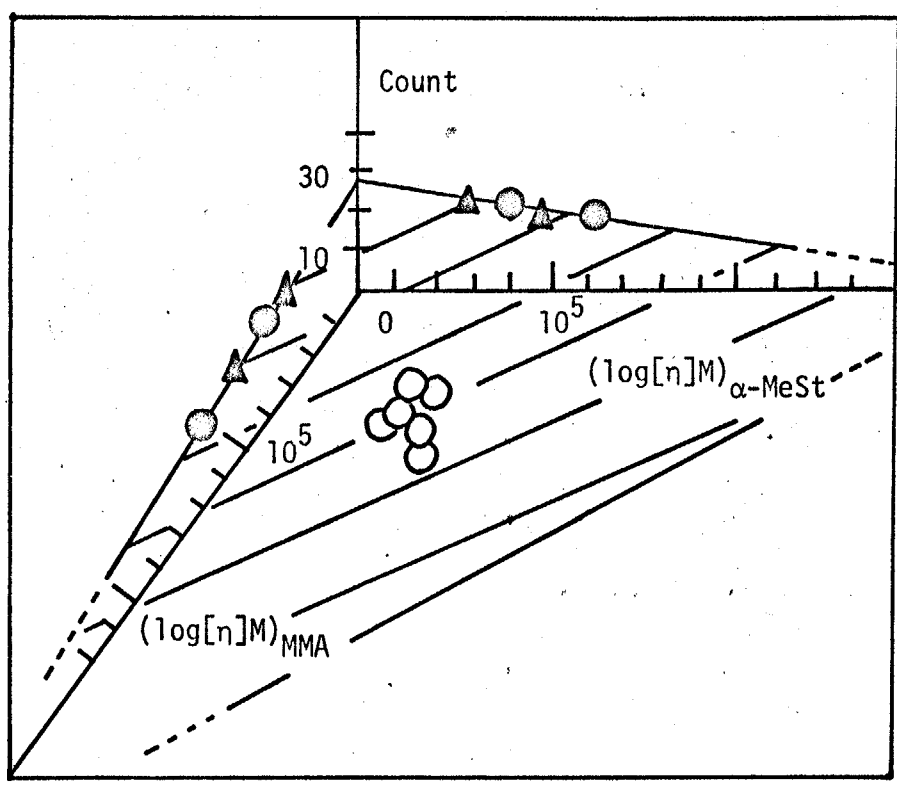


Fig 2.3 Plot of elution volume against  $\log[n]M$ , varying  $\alpha$ -methylstyrene length, and MMA length: ●, PMMA; ▲, poly( $\alpha$ -methylstyrene); ○, block copolymer.

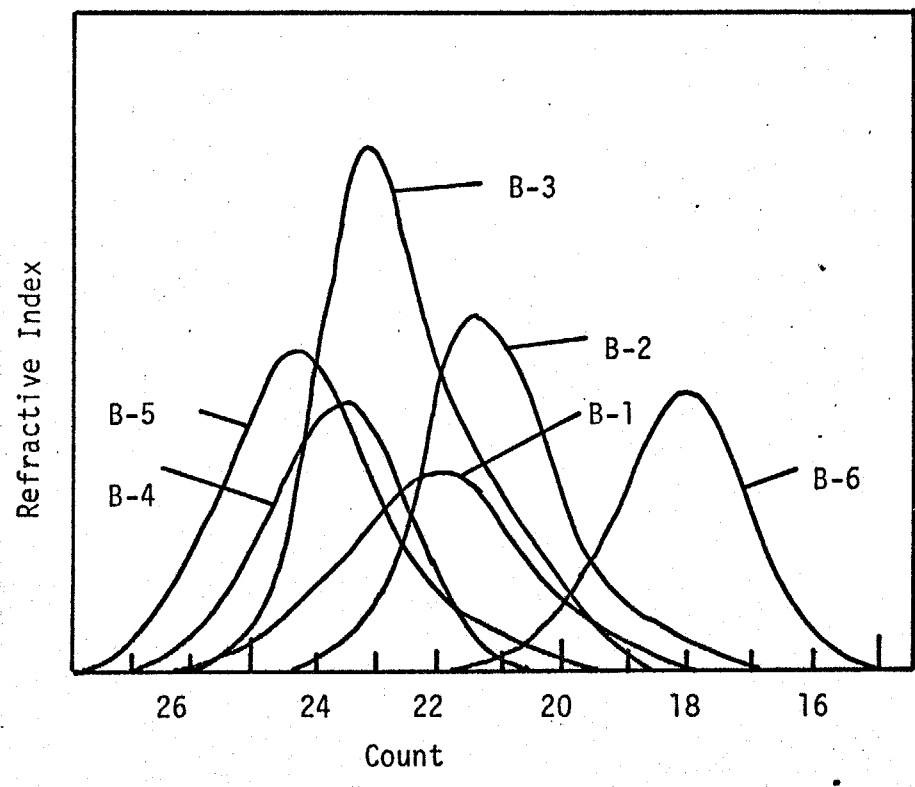


Fig 2.4 GPC of block copolymer

### 2.3.4. グラフト共重合体のGPC

反応生成物からホモポリマーを除去し、残りのホモポリマー (Table 2.2) を (c) の GPC を用いて 2.5 以下 (R-1 ~ R-6)。 (a), (b) の場合の陽性ホモポリマーは完全に共重合体から分離されることがある。両の破線はホモポリマーのカウント位置はブロック型カッスリン (1) - グラフト共重合体の位置である。得られたグラフト共重合体の初期および後期の流束カウントが同じ GPC を示している。もし、これらの共重合体が 1:1 - グラフト体で組成が均一ならば、反応条件の変化により、構造の異なる共重合体が生成していることを示すことができる。

### 2.3.5 グラフト共重合体の組成

Sephadex LH-20 でグラフト共重合体を分離し、トルエン中、25°C で各分離物の固有粘度を測定し、結果を Table 2.4 に示す。ここで、グラフト共重合体の組成を反応 R-1 の F-1 と F-4 で元素分析により比較し、(Table 2.5)。

Table 2.4 Intrinsic viscosity of each fraction of graft copolymer reacted in mixed solvent (in toluene at 25°C).

(a)

	R-1	R-2	R-3
F-1	1.540	1.432	1.190
F-2	1.320	1.360	0.987
F-3	1.265	1.295	0.959
F-4	1.265	1.295	0.920
		Molecular weight	Intrinsic viscosity
PMMA		$1.20 \times 10^5$	0.360
Living $\alpha$ -methylstyrene		$3.00 \times 10^5$	0.743

(b)

	R-4	R-5	R-6
F-1	0.449	0.364	0.343
F-2	0.441	0.357	0.323
F-3	0.424	0.312	0.323
F-4	—	—	0.325

	Molecular weight	Intrinsic viscosity
PMMA	$1.05 \times 10^5$	0.333
Living $\alpha$ -methylstyrene	$1.54 \times 10^4$	0.086

Table 2.5 Elemental analysis of R-1 graft copolymer

	Carbon, %	
	F-1	F-4
Experimental value	81.18	80.88
Theoretical value <sup>a</sup>	82.38	

<sup>a</sup> This value was calculated assuming that the products were 1:1-graft copolymer.

Table 2.6 Composition of R-1 graft copolymer by IR

	$\log(I_0/I)_{1730 \text{ cm}^{-1}}$ = A	$\log(I_0/I)_{1603 \text{ cm}^{-1}}$ = B	A/B
F-1	0.975	0.128	7.59
F-4	1.011	0.123	8.20

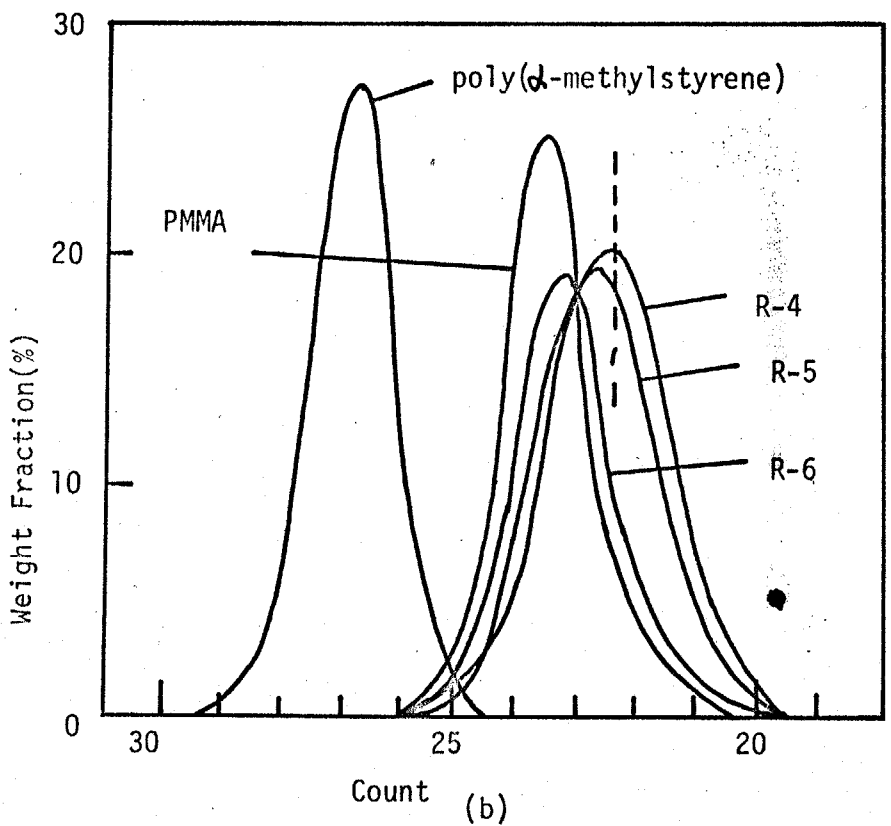
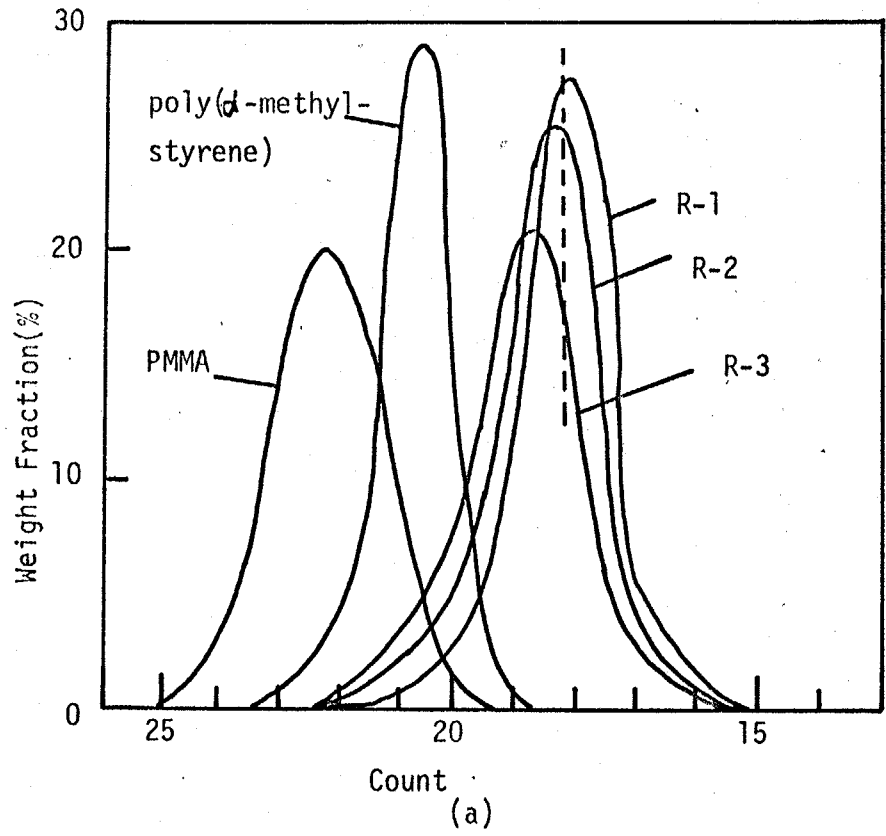


Fig 2.5 GPC of graft copolymer: ---, the count of elution peak for block-type copolymer.

クラフト共重合体の構造は) : )-クラフト体であると求めて理論  
 炭素含量 (82.38%) に対して、 $F-1$  および  $F-4$  の値は非常に近い値を  
 示す。また  $R-1$  の  $F-1$  および  $F-4$  の IR 定数分析を示す (日本  
 分光 IR-9型)。また例えば、 $1603\text{ cm}^{-1}$ ,  $1603\text{ cm}^{-1}$  の特徴吸収強  
 大における透過率 ( $I$ ) の共重合体に含まれる MMA および  $\alpha$ -メチルス  
 テレンの割合 ( $\log(I_0/I)$  で評価) を算出し、この比の形で含有  
 量を評価した。(Table 2.6) 誤差範囲内で一致していることとな  
 る。この比の値はほぼ同じように得られるクラフト共重合体の組  
 成は内一であるといえる。また Table 2.4 の  $R-1$  の  $F-1$  と  $F-4$  の  
 固有振動の間にはかなりの差 (1.540 ~ 1.265) がありなから、  
 上記のように示す比の炭素含量はほとんど一致している。それ以  
 上の比をもつクラフト共重合体は重なりあつた炭素含量にも、と大ま  
 な差があることを考えると、得られる (R-1) : )-クラフト共重合体で  
 あることとなる。

### 2.3.6 クラフト位置に及ぼす溶媒の効果

合成マシ (R) : )-クラフト共重合体は同一組成でもちがちな  
 PC や各分界物の固有振動は大きく異なる傾向を示す (Fig. 2.5 およ  
 び Table 2.4)。Fig. 2.5a において流去溶媒ピークは  $R-1$ ,  $R-2$ ,  $R-3$   
 の順に高分子量側に変化している。ここで PHMA, あるいは  $\alpha$ -メチルス  
 テレン) に食溶媒であるメチルシクロヘキサンの量は、 $R-1$ ,  $R-2$ ,  $R-3$   
 の順に 9.3, 5.8, 4.0 cc とそれぞれ少なくなっている。PHMA  
 の溶媒中に残る量は  $R-1$  が一番小さい。リビ>末端部の活  
 性について考えると、メチルシクロヘキサンは非酸性溶媒であり、末  
 端の平衡 ( $\text{free ion} \rightleftharpoons \text{solvent separated ion pair} \rightleftharpoons \text{ion pair}$ ) は活性の低いイオンの  
 存在を示している。このように

赤色とするのは R-1 の反応であり、側鎖の官能基はリビングポリマーと  
 ランダムに反応する可能性が一番高いと考えられる。 1 及び Table  
 2.4a の R-1 について、F-3 および F-4 の  $[\eta]$  (1.265 dl/g) は  
 F-1 の値 (1.540 dl/g) に比べて著しく低い値を示す。 若し R-3  
 についてみると、各分列物の  $[\eta]$  値は F-1, F-2, F-3 および F-4 の  
 順に低くなる傾向を示している。 この結果は各々の分列物が同一組  
 成をもつこととを考慮すれば、R-1 ~ R-3 の反応生成物は異なる構造を  
 もつこととを示している。 あるいは、側鎖高分子上のクラフト位置は異  
 なるため、1:1-クラフト共重合体の溶液中でのふるまいが異なっ  
 てくることを考えられる。 一般に同一分数量の高分子の場合、直鎖状高  
 分子の固有粘度は枝状高分子のそれにくらべて大きい値をもつこと<sup>2)</sup>  
 を考慮すれば、R-1 の F-1 はブロック型カッスリンク 1:1-クラフト共  
 重合体に類似した構造をもつと考えられ、リビング末端の官能のみから  
 推定される構造と逆の構造をもつ共重合体と見られる。 実験の結果  
 から考えると、リビングポリマー末端は PMA の末端官能基と食塩類  
 液にならぬほど衝突確率の高い空間配置をとっていると思  
 われるを得ない。

通常、溶液系は食塩液になるにつれて、ポリマー分子の重なり合いが  
 許されて反応位置がランダムになるのではないかと考えられるが、結  
 果は予断とも違である。 R-1 の可能な説明はポリマー分子各々  
 の収縮によってリビングポリマーと PMA セグメント同士の重なり合  
 いが逆に除外され、最も外側にある部分でのみ両ポリマーの併進が  
 起ると考えられることである。 分子中心及び最も遠い位置に配置して  
 いる確率は高いのは本質であること<sup>3)</sup> を考慮すれば、上記のよう  
 な分子併進で反応が進行していると考えられるのは妥当であろう。

まり、溶媒濃度なるにつれて両ポリマーは接近するが、お互い相互浸透してはいないような形で反応は進行すると推察される。

しかしながら、PMMAとポリドメチルステレンは異種分子であるためランダムミキシングせざるを許すに及ぶ。あるいは、このような現象は同種向ポリマー同士の反応でも認められ、ポリマー官能基間の反応に付随して生ずる現象の及ぼす影響がまだ残されている。この点に関しては、次の章でほぼ同種と考へられるポリマーを用いた実験によって詳細に検討する。

### 第2.4 まとめ

本章では高分子-高分子間の反応で高分子側鎖の反応性を溶媒の影響によりどのように変化するかを検討した。特に1)の簡略高分子(PMMA)と1)と2)の高分子(リビンスドメチルステレン)を混合しない反応系を考えた。溶媒濃度により、ブロック共重合体の分離が認められることと確認し、GPC、元素分析およびIR定量などより、1)-ブロック共重合体で組成が均一であることと確認した。共重合体のGPC、およびその分列物の固有粘度から次の結果が得られた。

1. 溶媒濃度を増加するにつれ、側鎖官能基の末端に近いエステル基割合とリビンスドポリマーは反応しやすくなる。
2. 溶媒濃度下なるにつれ、各側鎖は等反応確率でカッスリンクする傾向がある。

PMMAの溶液中における形態がオリゴマーのブロック過程に大きく影響することとわかる。ブロック共重合の要するユニークなブロック共重合体の反応挙動は著しく異なる。一般のブロック共重合体は多数個の反応をもつゆえに、本章の結果のようにならざるに、オリゴマーの

ラフト構造の位置分布で之を要なることと考ふるに、順次導入された位置の分布は内一とほいいかたない。一般の共重合体の固体および溶液物性値とこの構造に關連して議論ある場合、ラフト位置の分布は重要視する必要がある。

### 文 献

- 1) J. A. Garvasi, A. B. Gosnell, D. K. Wood and V. Stannett, *J. Polym. Sci.*, 6, A-1, 259 (1968)
- 2) G. Finay, Y. Gallot, J. Parrod, and P. Rempp, *J. Polym. Sci.*, 58, 1262 (1962)
- 3) D. Freyss, P. Rempp, and H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, 3B, 217, (1964)
- 4) 山田三郎翁, 今井成夫, 北原貞一郎, 高分子化学, 20, 400 (1966)
- 5) L. D. Moore, Jr., *J. Polym. Sci.*, 36, 155 (1959)
- 6) S. Chinai, J. Matlack, A. Resnick, and R. Samuels, *J. Polym. Sci.*, 17, 291 (1955)
- 7) 岩崎 雄次; 分析化学概論, 276, 東京 (序の町書)
- 8) T. Fujimoto, N. Ozaki, and N. Nagasawa, *J. Polym. Sci.*, A3, 2259 (1965)
- 9) 大沼 宏, 小高 忠男, 猪俣 博, 高分子討論会報告集, 493 (1967)
- 10) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 17, 303 (1949)
- 11) A. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 5, 201 (1950)

# 第2章 スターポリマーを用いる1分岐グラフト共重合体の グラフト位置の決定

## 2.1 緒言

オ2章で得た結果から、1分岐グラフト共重合体の生成過程において、反応溶媒がグラフト位置に著しく影響あることとなり、分子形状の原因していることを明らかにした。この際、幹および枝高分子の重合度も反応に及ぼす因子として重視される。オ2章では混合溶媒中の反応で得た1分岐グラフト共重合体の性質から適当な生成過程を推定した。幹および枝高分子の重合度が異なる場合生成物のGPCの流束ピークだけではそのグラフト位置を決定できない。

本章では1分岐の重合度の異なるスターポリマーを合成し、そのGPCを測定して流束ピークを求めた。一方、幹および枝の重合度の異なる反応条件下で1分岐グラフト共重合体を合成し、GPCの流束ピークを求め、前述スターポリマーを用いて作製した流束ピークと1分岐の位置の関係に適用して1分岐の位置を推定し、幹および枝重合度が1分岐グラフト生成過程に及ぼす効果について検討した。

さて、3分岐スターポリマーの合成については後述の報告があるが、本章の目的からみて、スターポリマーの分子量をあらかじめ決めておき(  $M_w/M_n = 1.01$  以下) かつその構造が規定されていることを必要とする。これらの観点に基づきア=ワン重合により、 $\alpha$ -カッソリン系形で合成されることを望ましい。Herzら<sup>1)</sup>は tri-allyloxy-1,3,5-triazine とクミル- $\kappa$  の反応で生成物の紫外吸収スペクトルから生成物に allyloxy 基の二重結合は存在しないことを確かめ、さらにこの反応剤と  $Si^{IV}K^{II}$  ( $M_w = 12,500 \sim 210,000$ ) の反応を行ない、GPC

浸透圧法 (Pn), 光散法 (Pw) で分子量を測定し、結果、3分岐スターポリマーのみ生成したことを明らかにした。

さて3分岐の重合体の要するスターポリマーを合成するため、tri-allyloxy-1,3,5-triazine 大過剰の条件下で  $St \sim K^{\oplus}$  (分子量:  $P_1$ ) と反応させ、一官能基のみ  $St \sim K^{\oplus}$  を導入し、これを初めに停止剤としてリビング混合系 (分子量:  $P_2, P_3$ ) と反応すれば最終的には  $(P_1 + 2P_2), (P_1 + 2P_3), (P_1 + P_2 + P_3)$  等の分子量をもつスターポリマーの混合物を得られる。本章では構造の規定のためスターポリマーの溶液中下方向のりくがとを知ることは目前とあるので、混合物のGPCを測定し、それらに帰属する流本ピークを求めた。この際、Reshaping 法<sup>2)</sup>によりGPCを補正する操作を加えた。

一方、上述したスターポリマーの構造と対応させるための1分岐クラフト鎖の生成反応も、同種の幹および枝をもちスターポリマーを造る必要がある。Pannell<sup>3)</sup>や Yen<sup>4)</sup>はクロルメチル化ポリステレンと  $St \sim K^{\oplus}$  のカップリングを定量的に進行させることを報告しているので本章の反応系のモデルとして最適と考へ、この方法で1分岐クラフト鎖を合成した。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 試料の調製

$St \sim K^{\oplus}$  は開始剤 Cetyl-K の末梢を少量の  $d$ -メチルステレンで処理し、通常のステレンのリビング重合は下より合成した (溶媒: THF)。tri-allyloxy-1,3,5-triazine は市販品を真空下で蒸留精製した。操作は全て真空下封管中で行った。クロルメチル化ポリステレンはリビング重合によって得た単分散のポリステレン

を大過剰のクロルメチルメチルエーテル(同時に反応塔媒としても使用) と反応させ、低温不溶水溶性生鉛(触媒)を添加し、反応を徐々に行う順序でクロルメチル化反応を行ない<sup>5)</sup>合成した。クロルメチル基含量はクロルメチル基のクロルをナトリウムナフタレンで塩素イオンとした後、Volhard法で沈殿滴定した。その数平均分子量は浸透圧法(測定条件は2.2.4と同じ)で測定した。この3の特性をTable 3.1に示す。

Table 3.1 Characterization of chloromethylated polystyrene

No.	Mn <sup>a</sup>	DP <sup>b</sup>	chloromethyl groups (number/1-polymer)	Elution peak count <sup>c</sup>
PC-1	$1.65 \times 10^5$	1471	250	25.20
PC-2	$5.27 \times 10^4$	462	76	27.51
PC-3	$2.53 \times 10^4$	227	36	28.91
PC-4	$8.76 \times 10^3$	79	12	30.99

<sup>a</sup> By osmotic pressure measurement.

<sup>b</sup> Calculated from polystyrene before chloromethylation.

<sup>c</sup> From reshaped GPC.

### 3.2.2 3分岐スターポリマーの合成

3官能性カッスリンク剤 (Tri-allyloxy-1,3,5-Triazine) にまわりの核を導入する目的、カッスリンク剤)分子に対して1/10 ~ 1/20 程度の分子数をもつ  $50 \sim 10^4$  (P) をトルエン中、激しい攪拌条件下で徐々に加した。反応後の  $50 \sim 10^4$  が反応生成物のGPC (TOYO SODA High Speed Liquid Chromatograph HLC-801A) による分析以上の分岐率がないことを確認した。GPCの測定条件は塔媒、

トルエン; 流速, 1.4 ml/min ; カラム温度, 40°C ; high mixing  
カラム; 濃度, 10 mg/cc ; 注入量, 100  $\mu$ l である。

次の高分子停止剤に単分散の二種類の分子量の異なる  $St^{m^+}K^+$   
( $P_2, P_3$ ) を導入して重合反応を行なう。Fig 3.1) に反応装置を示  
す。まずA部の反応槽に  
一定量の1分岐高分子カッポ  
リンク剤をいれ、充満液を脱  
気後、精製トルエンを蒸留し  
て充満する。次に激烈に攪  
拌しながら  $St^{m^+}K^+$  溶液  
を徐々にキャピラリーから滴  
下し、反応液がリビソニア  
オンの赤色から無色になる  
時点で反応を停止する。主  
生成物は分子量の異なるスター  
ポリマー混合物と考えられ全  
体のGPCを測定してその流  
速ピークを記録する。

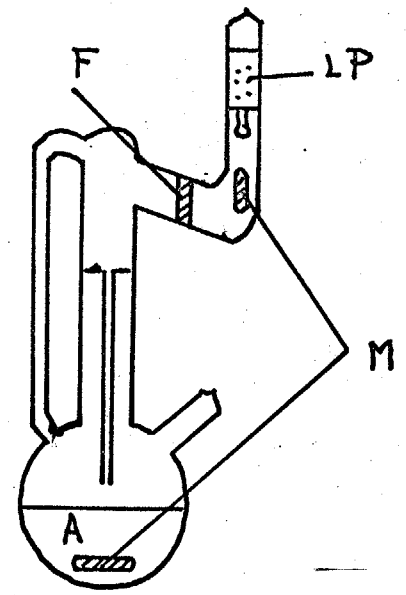


Fig 3.1 Apparatus to synthesis of star polymer: LP, solution of  $St^{m^+}K^+$  ( $M_w=P_2$  and  $P_3$ ); F, glass filter; M, magnet coated with glass.

### 3.2.3 1分岐ケラフト共重合体の合成反応

クロルメチル化ポリスチレン)分子に2つ以上の  $St^{m^+}K^+$  を導入  
されないよう、 $St^{m^+}K^+$  濃度を幹高分子分子数に比べて充満小  
ましくして反応を行 (溶媒, トルエン; 反応温度, 20°C)。1分岐体主  
生成物における枝の数は幹高分子の重合度と幹高分子官能基の反応点  
に及ぼす影響について検討する。生成物のGPCを Reshaping

により補正して)各試料のGPCを求めた(本モホリマーの重量分率に  
くるで、)各試料の重量分率を求め、測定を校正し、加  
算して平均をとる操作を加えた。

### 3.3 結果およびその考察

#### 3.3.1 1,4-ブタジエン共重合体の合成とそのGPC

Table 3.2 に高分子の重合度を変化させた場合の1,4-ブタジエン  
共重合の反応条件を示す。

Table 3.2 Reaction conditions of coupling reactions between chloromethylated polystyrene and polystyryl anion, varying the molecular weight of polystyryl anion (Solvent, THF; Reaction temp., 20°C)

No.	Backbone <sup>a</sup> (Molar number of molecule/l) x 10 <sup>3</sup>	Polystyryl anion	
		Concn. (mol/l) x 10 <sup>4</sup>	DP <sup>b</sup>
GR-1	2.87	3.5	1471
GR-2	3.19	3.8	990
GR-3	3.36	4.2	192
GR-4	3.91	4.6	62

<sup>a</sup> Chloromethylated polystyrene; Mn=1.65 x 10<sup>5</sup> (DP=1471, chloromethyl groups=250/l-polymer).

<sup>b</sup> degree of polymerization.

GR-1 ~ GR-4の反応生成物のGPCをFig. 3.3(a)に示す。  
 この2カウントプロークを>GPCは本反応の高分子で GR-1 ~  
 GR-3 についていかに高分子量側に生成物を移していること  
 がわかる。分率のカウント値も1分岐体であることを示す。

1及び GR-4のように反応主鎖に比べて非常に短かい場合、ほと  
 んど高分子量側にGPCでシフトしていない。古い主鎖に短かい  
 )本の枝が結合して3つではポリマーの分子形態に变化は認めら  
 れないものと考えられる。 Fig. 3.3(b) は GR-1 ~ GR-3 について  
 Reshaping を行ない、1分岐体 (GR-4) のGPCを補正したものを  
 示す。

次に高分子の重合度を一定にして幹の重合度を身化させ、分岐  
 構造体を合成した。反応条件を Table 3.3 に、生成物のGPC  
 及び補正したGPCを Fig. 3.4(a, b) に示す。GR-3の反応  
 で用いた  $5 \times 10^{-3}$  M の重合度は192であり、GR-3, GR-5 および  
 GR-6の3段階で、1分岐体生成反応における幹の反応条件及び  
 幹重合度の影響について比較検討することが出来る。

Table 3.3 Reaction conditions of coupling reactions between chloromethylated polystyrene and polystyryl anion, varying the molecular weight of chloromethylated polystyrene (Solvent, THF; Reaction temp., 20°C)

No.	Backbone <sup>a</sup>		Polystyryl anion <sup>b</sup>
	(Molar number of molecule/l) x 10 <sup>3</sup>	DP	
GR-5	3.63	462	4.6
GR-6	3.01	79	3.8

<sup>a</sup> Chloromethylated polystyrene  
<sup>b</sup>  $M_w = 2.0 \times 10^4$  (DP = 192).

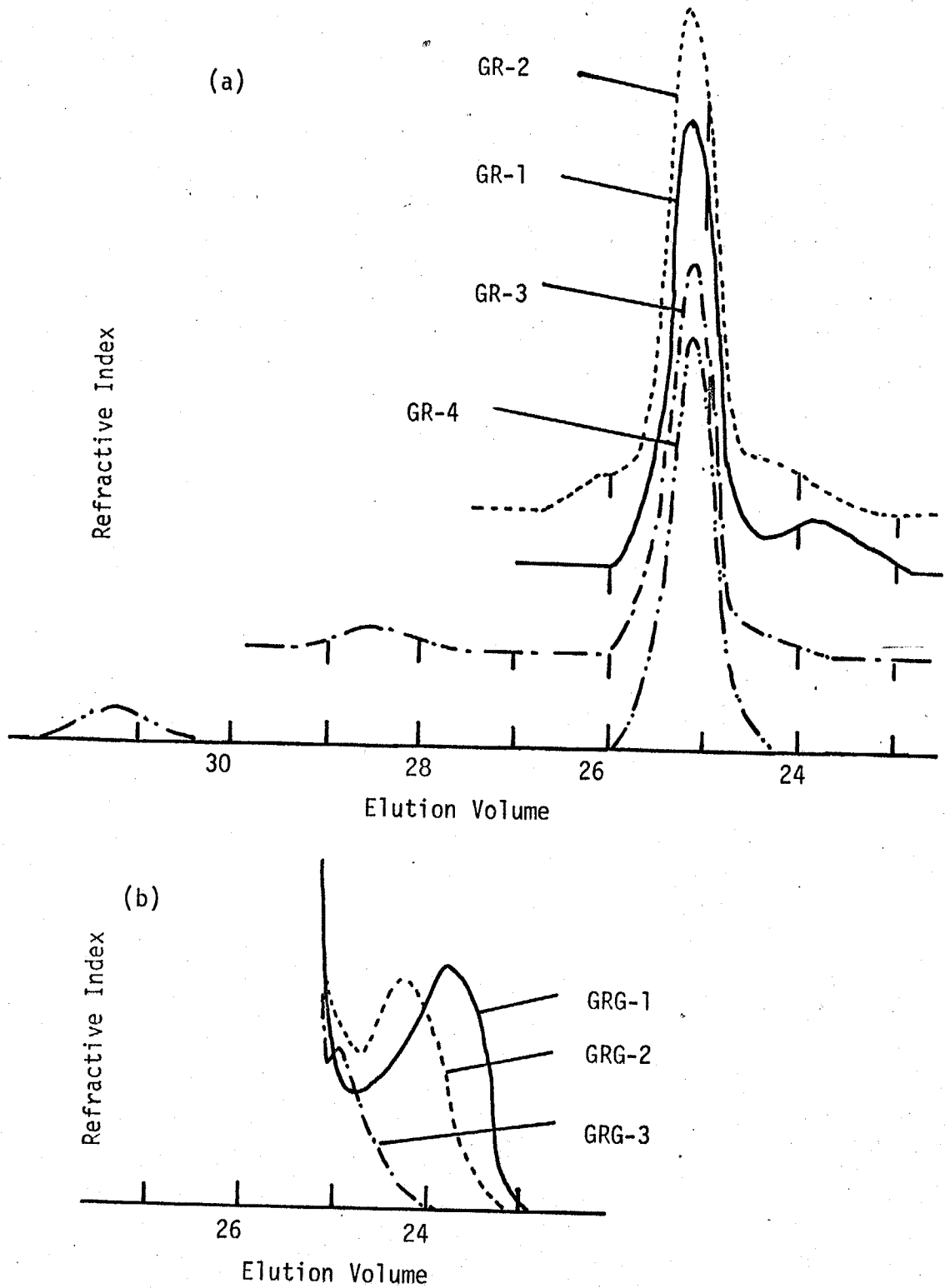


Fig 3.3 GPC profiles of GR-1 GR-4: (a) GPC of reaction products; (b) Reshaped GPC of 1-branched graft copolymer(GRG).

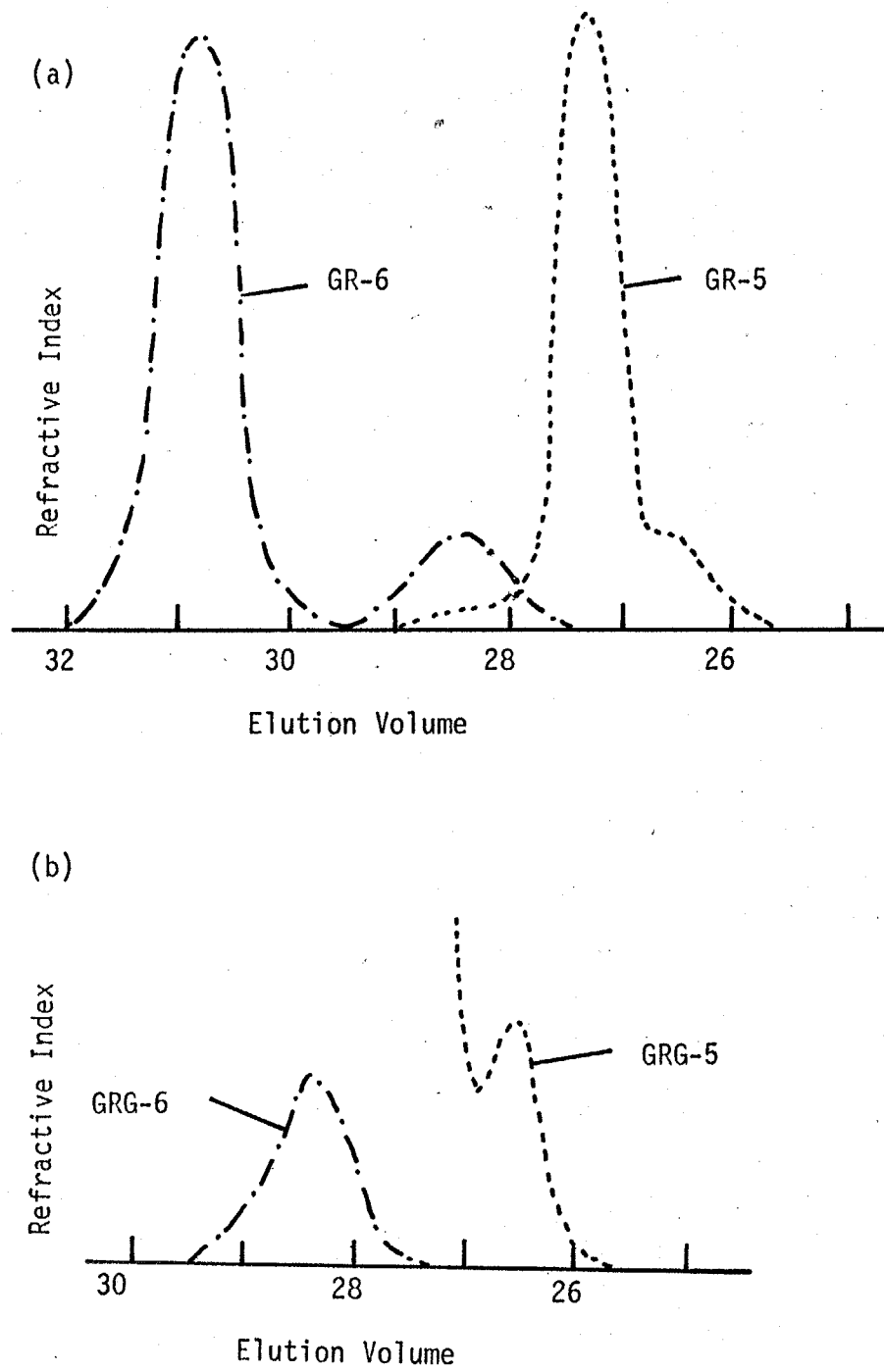


Fig 3.4 GPC profiles of GR-5 and GR-6: (a) GPC of reaction products; (b) Reshaped GPC of 1-branched graft copolymer.(GRG)

## 3.3.2 3分岐スターポリマーのGPC

Fig 3.5(a) に合成したスターポリマーのGPCの1例(SA-2)を示す。全成分は3つのピークをもつこととなる。低分子量側の2つのピークはそれぞれ用いたモノマー $P_2$ ,  $P_3$ であり、高分子量側に1つは3つのピークからなる官能基高分子停止剤( $P_1$ )と合成したスターポリマーの混合物と考えられる。図に( $P_1+P_2$ ), ( $P_1+P_3$ )のピーク位置を指標で示す。この位置はGPCから読み取れないことより、右進方向の順にそれぞれ( $P_1+2P_2$ ), ( $P_1+P_2+P_3$ )および( $P_1+2P_3$ )の分子量をもつ分岐高分子と考えてよい。これにReshapingの操作を加えるとFig 3.5(b)に示すような補正されたGPC曲線が得られる。このような操作をして構造に対応するスターポリマーの流出ピークを読みとる。Table 3.4 にスターポリマーの流出ピーク位置を示す。

Table 3.4 Hydrodynamical dimension of star polystyrene.

(a)

No.	$P_1$ (DP)	$P_2$ (DP)	$P_3$ (DP)	Elution peak count		
				$P_1+2P_2$	$P_1+P_2+P_3$	$P_1+2P_3$
SA-1	$1.53 \times 10^5$ (1471)	$6.50 \times 10^4$ (625)	$8.76 \times 10^4$ (842)	24.33	24.47	—
SA-2		$4.50 \times 10^4$ (432)	$1.08 \times 10^5$ (1042)	24.64	24.32	23.92
SA-3		$2.25 \times 10^4$ (216)	$1.30 \times 10^5$ (1250)	—	24.17	23.63
SA-4		$9.15 \times 10^3$ (88)	$1.43 \times 10^5$ (1379)	25.21	23.86	23.60

(b)

No.	P <sub>1</sub> (DP)	P <sub>2</sub> (DP)	P <sub>3</sub> (DP)	Elution peak count		
				P <sub>1</sub> +2P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> +P <sub>2</sub> +P <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> +2P <sub>3</sub>
SB-1	1.03x10 <sup>5</sup> (987)	6.50x10 <sup>4</sup> (625)	8.76x10 <sup>4</sup> (842)	24.72	24.57	—
SB-2		4.50x10 <sup>4</sup> (432)	1.08x10 <sup>5</sup> (1042)	24.95	24.45	24.18
SB-3		2.25x10 <sup>4</sup> (216)	1.30x10 <sup>5</sup> (1250)	—	24.29	23.85
SB-4		9.15x10 <sup>3</sup> (88)	1.43x10 <sup>5</sup> (1379)	25.75	24.17	23.06

(c)

No.	P <sub>1</sub> (DP)	P <sub>2</sub> (DP)	P <sub>3</sub> (DP)	Elution peak count		
				P <sub>1</sub> +2P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> +P <sub>2</sub> +P <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> +2P <sub>3</sub>
SC-1	2.04x10 <sup>4</sup> (196)	6.50x10 <sup>4</sup> (625)	8.76x10 <sup>4</sup> (842)	24.73	25.19	—
SC-2		4.50x10 <sup>4</sup> (432)	1.08x10 <sup>5</sup> (1042)	25.72	25.11	24.18
SC-3		2.25x10 <sup>4</sup> (216)	1.30x10 <sup>5</sup> (1250)	26.41	25.04	24.16
SC-4		9.15x10 <sup>3</sup> (88)	1.43x10 <sup>5</sup> (1379)	27.81	24.98	24.15

(d)

No.	$P_1$ (DP)	$P_2$ (DP)	$P_3$ (DP)	Elution peak count		
				$P_1+2P_2$	$P_1+P_2+P_3$	$P_1+2P_3$
SD-1	$2.04 \times 10^4$ (196)	$2.40 \times 10^4$ (231)	$2.43 \times 10^4$ (234)	-	27.14	-
SD-2		$1.12 \times 10^4$ (108)	$3.64 \times 10^4$ (350)	-	26.90	26.41
SD-3		$8.84 \times 10^3$ (85)	$3.89 \times 10^4$ (374)	-	26.84	26.40

3.3.3 ) 分岐体生成におけるフラクト位置に及ぼす分岐高分子の重合率の影響.

Table 3.4 (a), (b), (c) で合成したスターポリマーの ( $P_2 + P_3$ ) は ) 分岐体生成反応 (GR-1 ~ GR-3) の分岐高分子の重合率: ) 47) にほぼ等しい組合せで構成されており, また  $P_1$  は反応で用いたリビソクスターポリマーの重合率に等しい。 ) 従って Table 3.4 (a) のスターポリマーの ) 分岐の重合率と流出フローの関係は, GR-1 のフラクト位置を定めることとできる。 同様に Table 3.4 (b) および Table 3.4 (c) のスターポリマーの特性を用いれば, それぞれ GR-2, GR-3 のフラクト位置を推定できる。 Fig 3.6 (a, b, c) にそれぞれ  $P_1$  一定として  $P_2, P_3$  が変化した場合 ( $P_2 + P_3 = \text{一定}$ ) の三岐スターポリマーの  $P_2$  とカウント数の関係を示す。 一方, Fig 3.3 (b) のGPCは GR-1 ~ GR-3 の ) 分岐体流出フローを GR-1 (23.87), GR-2 (24.25), GR-3 (25.06) と読みとることとできる。 Fig 3.6 に示す ) の値に相当する ) 分岐体のフラクト

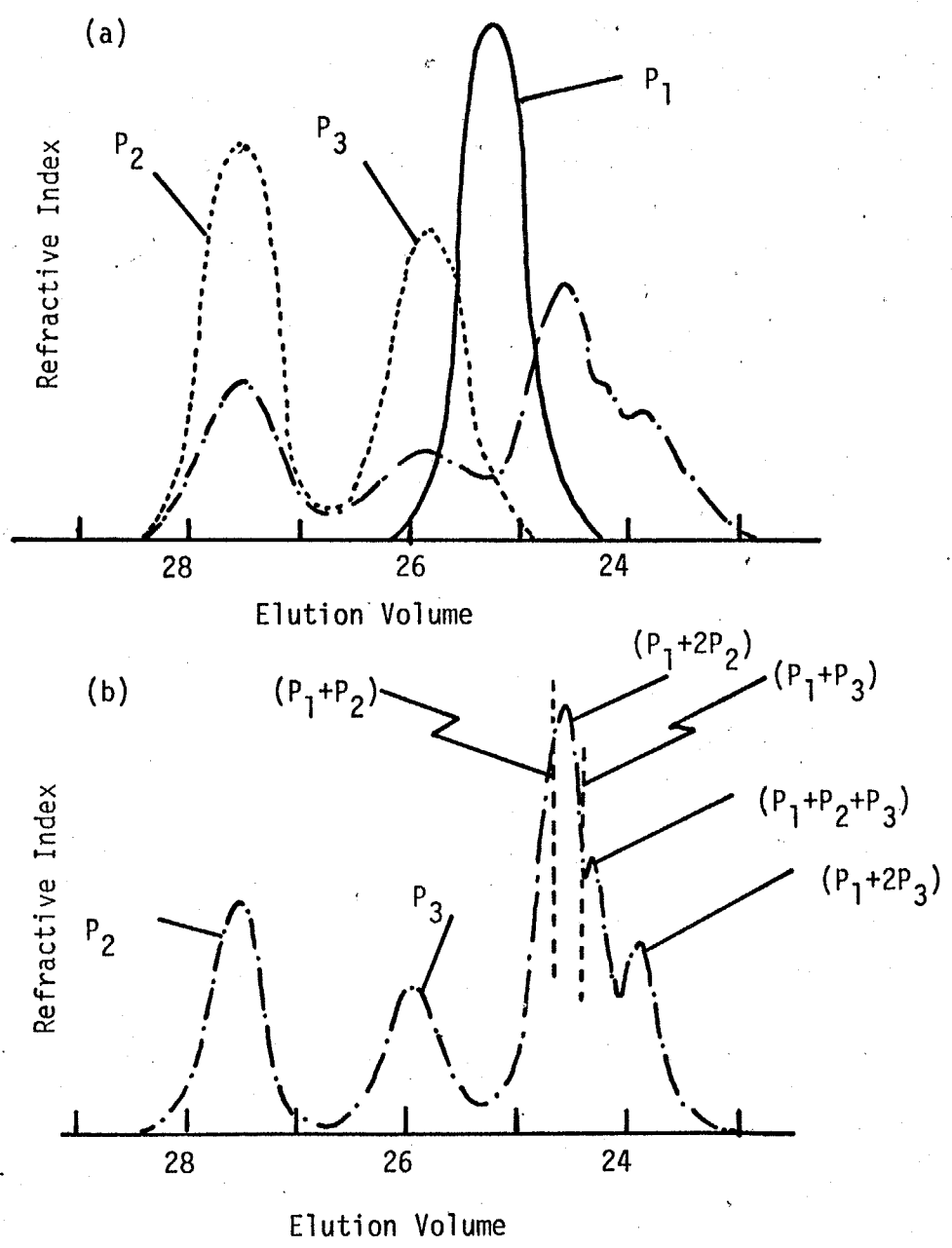


Fig 3.5 GPC profiles of star polystyrene(SA-2): (a); (—), two functional coupling agent having a single polystyrene( $P_1$ ); (- - - -), two components of polystyryl anion( $P_2$  and  $P_3$ ); (- · - ·), reaction product (b), reshaped GPC.

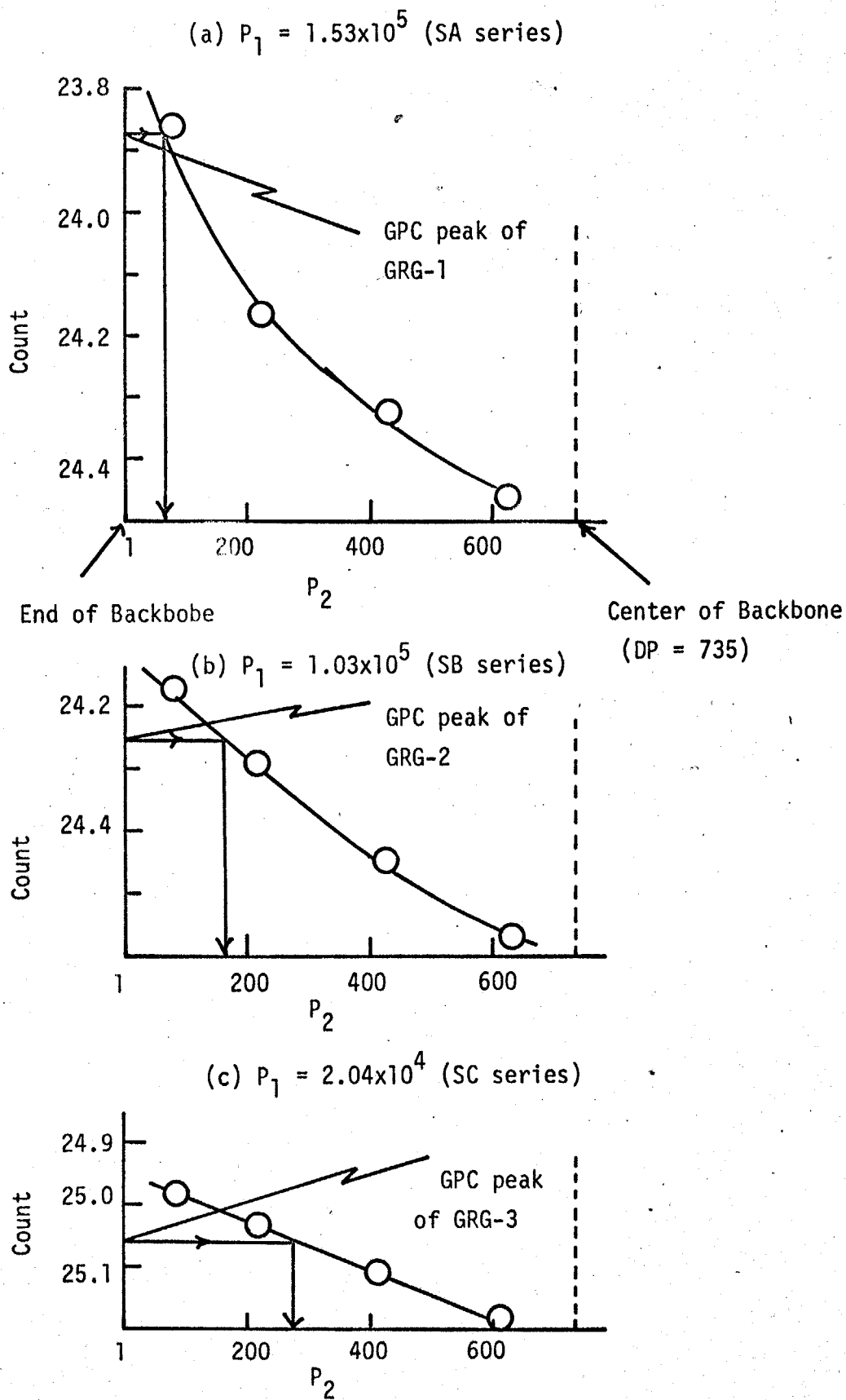


Fig 3.6 Relationship between elution count and  $P_2$  for star polystyrene (SA  $\sim$  SC):  $\bigcirc$ ,  $P_1 + P_2 + P_3$ .

位置を大行で示す。次に Fig 3.6 の検査結果として Fig 3.3 (b) の GRG-1 ~ GRG-3 の補正 PC の流束係数を幹筋からの重合度及び変換率の操作を求め、各分岐系がトランスのトランス位置の分布を定めることとなる (Fig 3.7)。これはよりなるように、リビンス配列の分子数が増加するにつれ、1分岐系のトランス位置はより官能基に近づくこととなる。また用いたリビンス配列の分子数の大きさによって、結合位置に及ぶより見ると側鎖の末端に結合していることがわかる。このことはオ一段目の反応が完全にランダムに進行する可能性が高いことを示している。このことは分子間の排除効果も示していることを示す。リビンス配列の分子数増加により、幹筋からの重心の距離は遠くなり分子間の重なりが少なくなり、幹筋の中心から最も近い位置に配置している末端と反応しやすくなるのであろう。

3.3.4 1分岐系生成に及ぼすトランス位置に及ぼす幹重合の影響  
 前節と同様の手法により1分岐系 GRG-3, GRG-5, GRG-6 で比較してみる。GRG-6 については幹重合度が 79 と非常に小さく、 $P_2$  および  $P_0$  のリビンス数の選択が可能なため省略する。Fig 3.8 に Table 3.4 (d) のスター配列の  $P_2$  とカウント数の関係を示し、GRG-5 の流束係数  $\alpha = 26.80$  に相当するトランス位置を大行で示す。トランス位置を明確にするため、幹の末端から中心に近づく距離の比で GRG-3 と GRG-5 と比較する。

$$GRG-3 : \frac{280}{739} = 0.38$$

$$GRG-5 : \frac{50}{221} = 0.21$$

となり、反応が一定の場合、幹の重合度が小さくなるにつれ、幹の末端

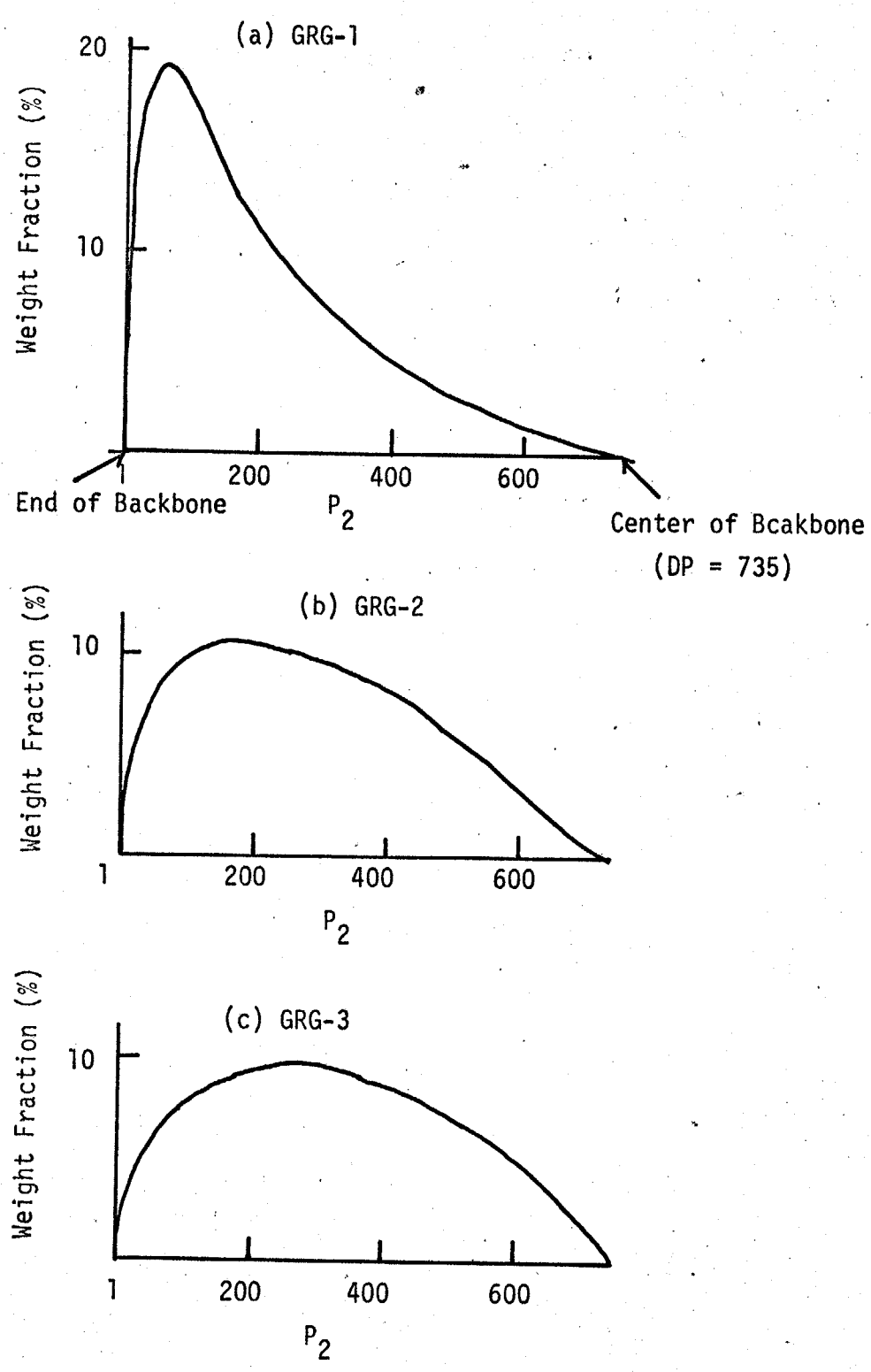


Fig 3.7 Distribution of grafting site for GRG-1, GRG-2, and GRG-3.

官能基にたい部分と反亦しやあくなる。また Fig 3.9 の GRG-5 の  
 グラフト位置分布と、先に本) K GRG-3 のグラフト位置分布 (下図  
 3.7(c)) とくらべると、前者位置に反亦よりあみさぬ。3.3.4 と同様  
 に倒鎖の末端の方(重量)ていることあぬる。この原因を考察

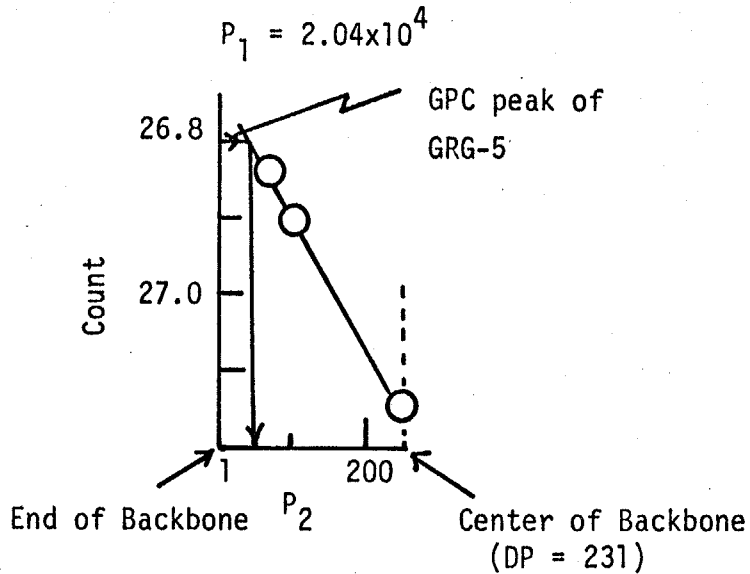


Fig 3.8 Relationship between elution count and  $P_2$  for star polystyrene (SD series):  $\circ$ ,  $P_1+P_2+P_3$ .

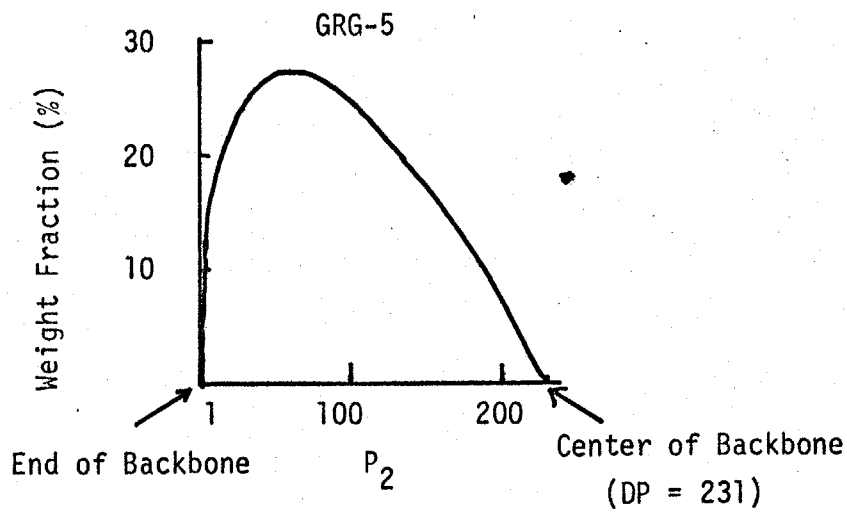


Fig 3.9 Distribution of grafting site of GRG-5.

あると、幹高分子中に及ぶ官能基の配置の確率を考へると、此の結果を得るからとも考へられるが、枝が一定で幹が小さくなるということは、近に考へると、幾分の差はあるが、幹一定で枝が大なる場合の分子間の反応と同じことであると考へられ、結局、ふふ千で考察し、反応のことは、こゝでも作用しているのである。

3.4 おひめ

本章では、分岐の重合度の異なるスターポリマーを合成し、そのGPCの流出口を求めて分岐点の割合を明らかにした。一方、幹がよほど枝の重合度の異なる反応条件下で、1)分岐クラフト共重合体を合成し、GPCの流出口を求め、前記スターポリマーで作製した樹脂を用いて分岐点の位置を決定し、幹がよほど枝重合度及び1)分岐クラフト生成過程下で、効果の結果を検討した。結果を要約すると、

- 1. 枝が分子の重合度の増加に伴ない、本筋に近い官能基の反応の割合が多くなる。
- 2. 幹高分子の重合度の減少に伴ない、1.と同様本筋官能基の反応の割合が増加する。
- 3. 1)分岐の1)分岐体のクラフト位置分布も、反応により、本筋官能基の方に偏重している。

1. 2. については分子間の排除反応の結果と考へられ、ひたすら、完全にランダムな反応は1)分岐体生成段階ではありえない可能性を考へているものと思ふ。

## 文 献

- 1) J. Herz, H. Hert and C. Strazielle; Makromol. Chem., 160, 213 (1972)
- 2) P. E. Pierce and J. E. Armonas, J. Polym. Sci., C 21, 23 (1968)
- 3) J. Pannell, Polymer, 12, 558 (1971)
- 4) S. Yen, Makromol. Chem., 81, 152 (1965)
- 5) Jones, G. D., Ind & Eng. Chem., 44, 2686 (1952)

第4章 AB型ブロック共重合体とリビングポリマーの反応による  
グラフト共重合体の生成 43

§4.1 緒言

オ2章において(1)-グラフト共重合体の構造の解明は、反応過程  
中の(貪汚媒/官能基)比が増加する反応条件下では、尙かなり側鎖基  
は架橋等でカップリング反応しない。重心的な長も離れな空間を  
与える側鎖基と反応する確率が高いことを明らかにした。このように  
オ1章目のグラフト過程が等反応確率で進行しない場合、オ2章目の  
のグラフトされる反応がオ1章目のグラフト位置の影響を受け、このように  
グラフト位置の分布を亦の興味ある現象である。オ1章目のグラフト  
過程下において本条件下に近い官能基と反応しやすい実験結果は、その  
理由が明らか、本条件下の官能基とのみ反応しなくとも、AB型ブロック共  
重合体の構造をもつポリマーを生成する。

本章では(MMA-d-メチルステレン) AB型ブロック共重合体と  
ポリ(d-メチルステレン)アニオン(芥末油:対カチオン, K)の  
カップリング反応により2分岐グラフト共重合体のグラフト位置の分布  
が混合溶媒(THF-メチルクロロエタン)組成比によりどのような  
影響を受け、その結果、生成物の構造はどうか変化するか。  
オ2章と同様に生成ポリマーの性質を3章で検討した。本章では、  
リビングポリマーの対カチオンとしてリチウムを用い、金属種間  
によってオ2章の結果(対カチオン, リチウム)と差を認める  
せて検討した。

## §4.2 実験

### 4.2.1. 試薬の調製

(MMA- $\alpha$ -メチルstyレン)ブロック共重合体はオマールとワドワルに  
よる。その合成の条件を Table 4.1 に示す。ここで数平均分子量  
は浸透圧法で、流束ピークはGPCで測定し求めた(測定条件は 2.2.4  
に示す)。Fig. 4.1 に実験でA B型ブロック共重合体のGPCを示  
す。各ブロックの鎖長の分布を知る意味において Fig. 4.1 に示した  
共重合体 B-1 の  $\alpha$ -メチルstyレン鎖長の分子量分布を示す。その  
カウント率は2カウント法で標準ポリstyレンのGPCとの比較から推  
定すると分布( $M_w/M_n$ )は1.0以下である。これはMMA鎖長分布

Table 4.1 Summary of (MMA -  $\alpha$ -methylstyrene) block copolymer

No.	Molecular weight			[ $\eta$ ] <sup>c</sup> (dl/g)	Elution peak count
	Block copolymer <sup>a</sup> length <sup>b</sup>	$\alpha$ -methylstyrene length <sup>b</sup>	MMA length		
B-1 <sup>d</sup>	$7.26 \times 10^4$	$2.56 \times 10^4$	$4.70 \times 10^4$	0.417	24.15
B-2	$3.04 \times 10^5$	$1.08 \times 10^4$	$2.93 \times 10^5$	1.124	20.40
B-3	$8.81 \times 10^4$	$1.08 \times 10^4$	$7.73 \times 10^4$	0.435	23.69
B-4	$1.57 \times 10^5$	$1.08 \times 10^4$	$1.46 \times 10^5$	0.615	22.50
B-5	$2.53 \times 10^5$	$5.20 \times 10^4$	$2.01 \times 10^5$	1.002	21.11
B-6	$1.27 \times 10^5$	$1.90 \times 10^4$	$1.08 \times 10^5$	0.773	22.00

<sup>a</sup> Measured by osmotic pressure measurements.

<sup>b</sup> Calculated by viscometric measurements.

<sup>c</sup> Measured in toluene at 25°C.

<sup>d</sup> Used to the coupling reaction in this paper.

か加算した B-1 の GPC カウント値は、このカウント値で、共重合体の分布を再現せよ。各 A, B 鎖長はほぼ一定であることと推定できる。

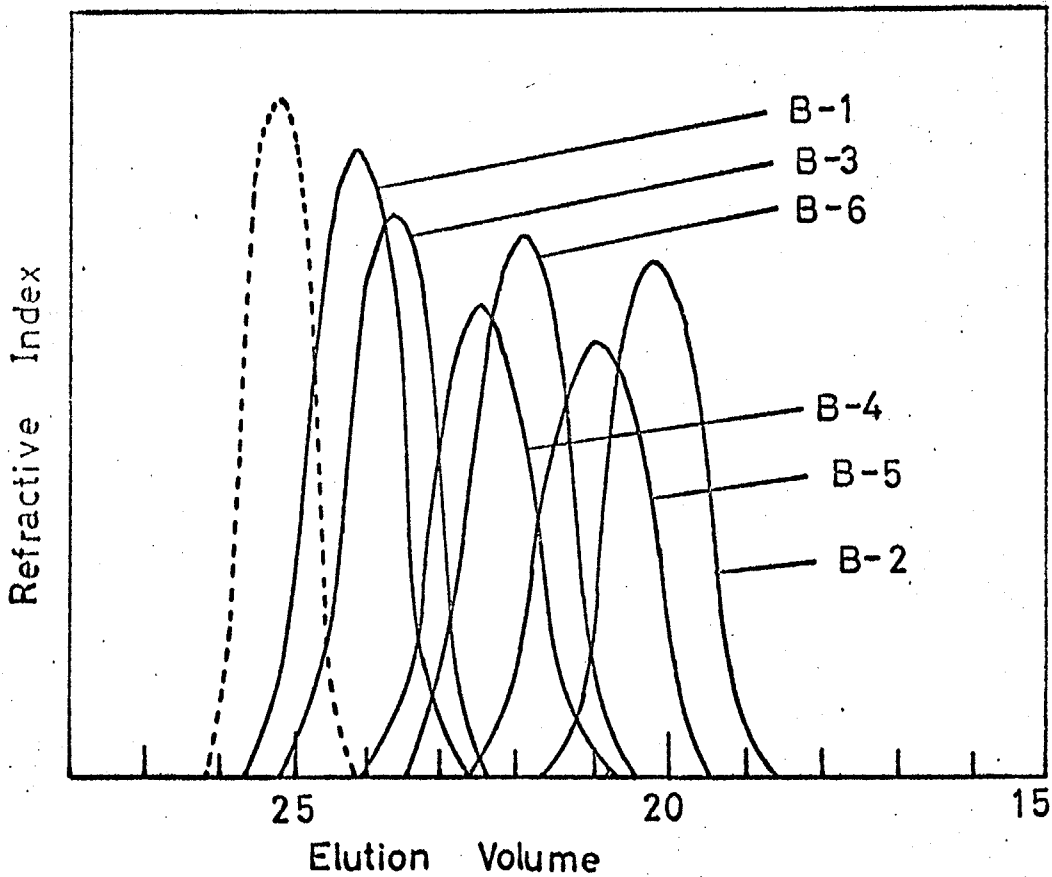


Fig 4.1 GPC profiles of (MMA -  $\alpha$ -methylstyrene) block copolymers: a dotted line(----),  $\alpha$ -methylstyrene length of B-1.

一方、ポリ( $\alpha$ -メチルステリル)ア=カンホオの章の方式により合成した。リビング重合とこの分子量をそれぞれ Volhard 法および粘度測定より算出した。

#### 4.2.2. AB型ブロック共重合体とポリ( $\alpha$ -メチルステリル)ア=カンホの反応

反応は、-78°C 封管中で高真空下において行なう。スルホン基を持つ共重合体を合成するため、AB型ブロック共重合体(分子重)の

リビングポリマーを誘入でき、AB型ブロック共重合体の分子数に対して充分低いリビング末端濃度となるよう留意した。Table 4.2 に反応条件を示す。

Table 4.2 Coupling reaction of poly( $\alpha$ -methylstyryl) anion with (MMA -  $\alpha$ -methylstyrene) block copolymer in mixed solvents (THF - methylcyclohexane). (Reaction temp.,  $-78^{\circ}\text{C}$ )

No.	Block copolymer <sup>a</sup> Concn. (molar number/1) $\times 10^3$	Poly( $\alpha$ -methylstyryl) anion <sup>b</sup> , Concn. (mol/1) $\times 10^4$	Methylcyclohexane % (volume)
S-1	1.64	2.05	12.5
S-2	1.72	2.05	6.3
S-3	1.45	1.79	0

<sup>a</sup>  $M_n = 7.26 \times 10^4$  ( $\alpha$ -methylstyrene length  $2.56 \times 10^4$ ; MMA length  $4.70 \times 10^4$ )

<sup>b</sup>  $M_w = 2.56 \times 10^4$

4.2.3 クラフト共重合体の分離およびそのキャラクタリゼーション  
反応生成物をクロロヘキサンで48時間、 $82^{\circ}\text{C}$ でソックスレー抽出し、残り( $\alpha$ -メチルstyryル)のポリマーを分離した(赤外吸収、GPC測定により確認)。抽出残渣はクラフト共重合体のみを分離するため、この1%-ベンゼン溶液をメタノールで非溶媒として沈殿分離した。GPC(測定条件は2.2.4を参照)によるこの分離プロセスの有効性を確認した。次に生成したクラフト共重合体の組成を確認するため Sephadex LH-20 (1%-ベンゼン溶液)で初期分利物(PGF下)と最終分利物(PGF上)の数字平均分子量および残炭含量(元素分析)を測定した。

4.3.1 AB型ブロック共重合体とリビングポリマーの反応

反応生成物のクロロキシサン抽出部は赤外吸収およびGPCから、ポリ( $\alpha$ -メチルステレン)であることを確認した。Fig 4.2にクロロキシサン不溶部のGPCを示す。

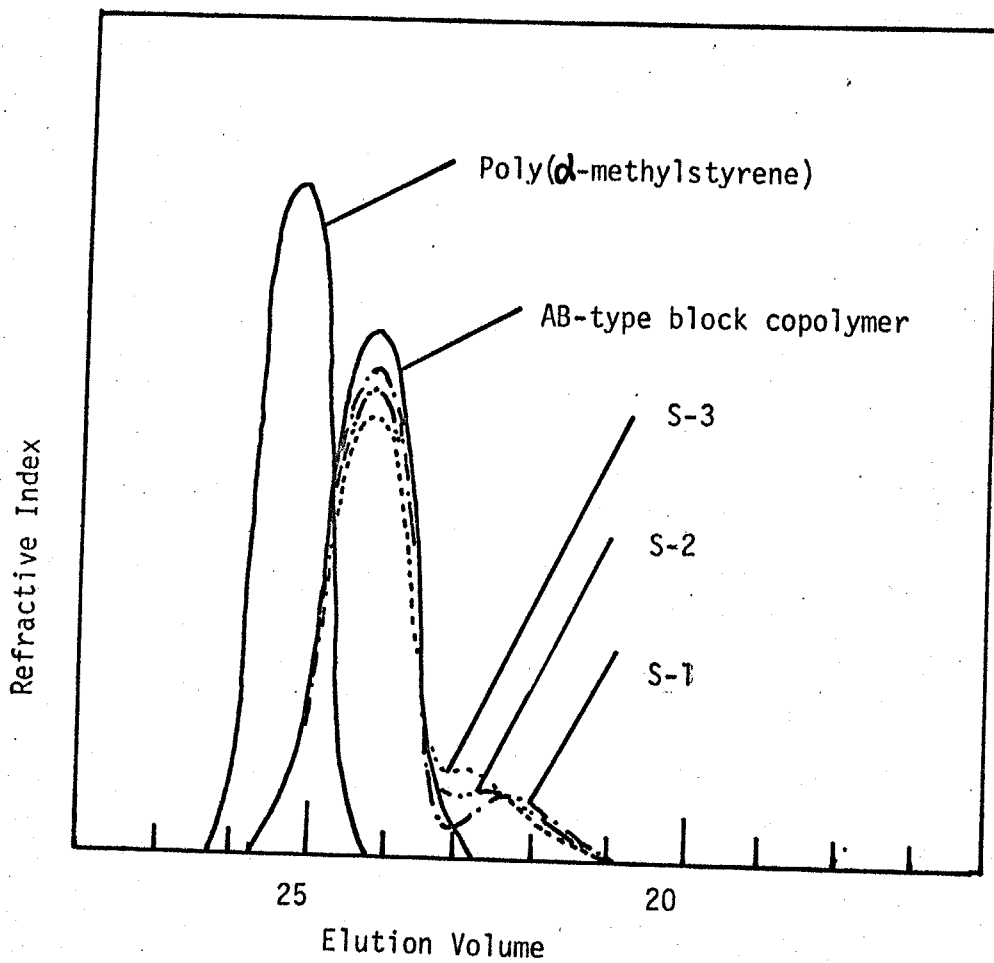


Fig 4.2 GPC profiles of reaction products(S-1, S-2, and S-3) unextracted by cyclohexane.

こめ及うめ及うまうに各及応物 (S-1 ~ S-3) の不溶部はスフのピークをもちこめ及うめ及う。低分子側の各ピークは本及応のAB型ブロック共重合体の分子重分布と一致している。そして各及応生成物のGPC初期流出体積は一致していることより、S-1 ~ S-3の各及応物はほぼ同一組成を有するグラフト共重合体であることと推定される。

4.3.2 2分岐グラフト共重合体の分離とキャラクタリゼーション

インソメタル系で洗脱分離した分岐物のGPCをFig 4.3に示す。流出初期のカウントをいくぶん一致してはいないが、この分離方法はかなり有効であることがわかる。ここで分岐グラフト共重合体をPGと略記する。また図4.3の線では1分岐GPCはPG(S-1)と

Table 4.3 Molecular weights and carbon contents of PGFF and PGFL

No.	Molecular weight (Mn) × 10 <sup>-4</sup>		Carbon (%)			
	Calcd. <sup>a</sup>	Observed <sup>b</sup>		Calcd. <sup>a</sup>	Found <sup>c</sup>	
		PGFF	PGFL		PGFF	PGFL
PG(S-1)		9.85	9.78		76.70	76.62
PG(S-2)	9.81	9.79	9.75	76.55	76.63	76.50
PG(S-3)		9.78	9.76		76.61	76.52

<sup>a</sup> Calculated assuming as 1:2-graft copolymer.  
<sup>b</sup> Measured by osmotic pressure measurements.  
<sup>c</sup> Calculated by elemental analyses.

Sephadex LH-20 で分別した初期分別物 (PG下下) と最終分別物 (PG下上) であり、この間の数平均分子量および炭素含量を Table 4.3 に示す。PG(S-2) の PG下上 について、赤及底の AB 型ブロック共重合体の混入率は 2% 程度であり、この程度の混入であれば、GPC のピーク位置は変動しない。組成も 2 成分系 (ブロック + 炭素) と炭素含量も PG下下 および PG下上 とほぼ同等) であるといえる。

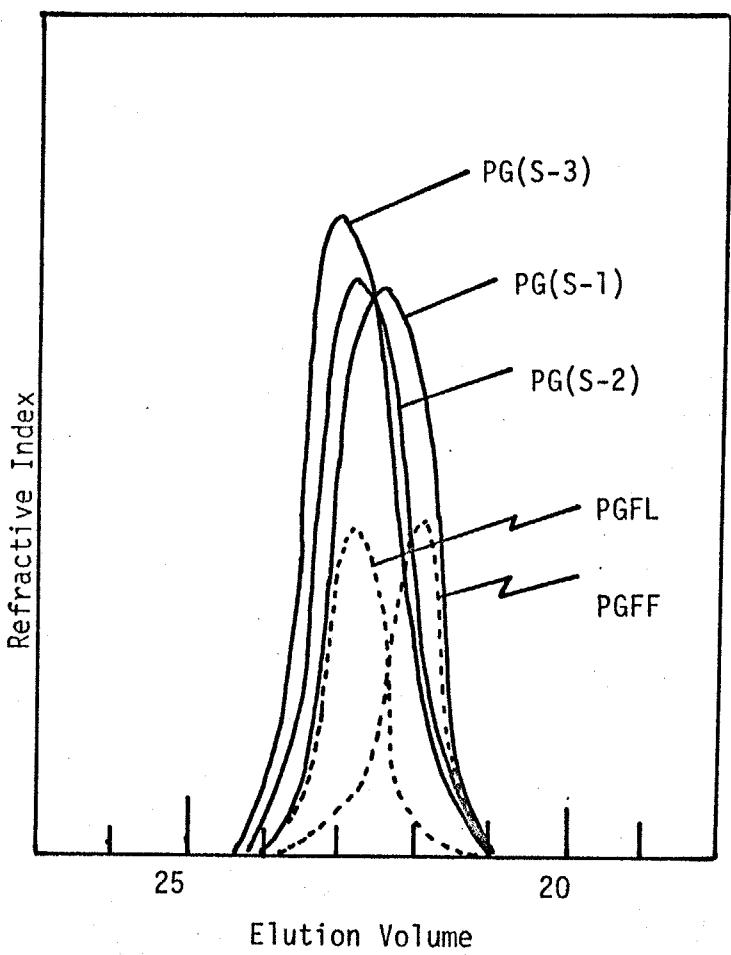


Fig 4.3 GPC profiles of graft copolymers (PG(S-1), PG(S-2), and PG(S-3)) separated by benzene - methanol system: PGFF, the first fraction of PG(S-1) fractionated by Sephadex LH-20; PGFL, the last fraction of PG(S-1) fractionated by Sephadex LH-20.

### 4.3.3 2分岐目のクラフト位置に及ぼす溶媒の影響

分子重あよび組成が均一であるにもかかわらず、Fig 4.3 に示すように反応条件の変化により構造の異なる2分岐クラフト共重合体を得られる。これはリビングポリマーへのクラフト用反応種の濃度によらず得られる結果である。溶媒となるブロック種のA、Bの各鎖長の分布は元々せいまいものであるが、鎖長の不均一性により反応機構に変化があるためと推察される。また、オ2章と同様、生成したクラフト共重合体の分岐位置が変化するためと推察される。食塩濃度を増加するにつれ (Fig (W-1)), ABA-カッスリン型に近い2分岐クラフト種の構造をもつこととなる。これはの事實はオ2章の結果と同様の原因で生じたものなので、それとも、一方の成分に枝が入るために何らかの効果を付与されたものという可能性もある。傾向としては、オ2章に述べたものと同一であり、PMMA鎖にホリ(メチルメタクリル)鎖が入るために、食塩濃度でラジカルメキニクスを起すような結果とはなっていない。尚、1本枝が入るための反応セグメントによる効果は溶媒の影響であり、オ2章の多分岐クラフト共重合体の生成段階およびオ6章の速度論的取り扱いでその影響をより明らかに取り扱う。

### 5.4.4 まとめ

本章ではクラフト共重合体の生成過程のオ) 枝目の反応生成物の機構を例として、枝がオ2章にカッスリン型ABA型ブロック共重合体を高分子として送り、リビングポリマーへのカッスリン型により2分岐目の溶媒による影響をオ2章と同じ研究方法で検討した。その結果、次の事実を得られた。

食塩濃度を増加するにつれ、ABA-カッスリン型2分岐クラフト

共重合体の近い構造をもつ全成物を得られる。

この結果は第二章で得られる結果と(何と)ては一致している。  
現象の主原因は第二章で考察したものと同一のものである。 )  
反応を誘入するにためる効果より明らに得られる結果の検討は、第二章の  
より第二章で行なう。

## 第5章 多官能グロフト共重合体の生成反応

### 5.1 緒言

オ2章およびオ3章では1官能、オ4章では多官能のグロフト共重合体を合成し、その性質から反応条件により生成グロフト共重合体の構造が異なることを明らかにした。官能の効果がその高カチオン性基の等しい確率で反応する内部構造の異なるポリマーを生成した。この結果は高カチオンの置換する空間所らめる各側鎖官能基の位置の分布が下まき反応に影響していることを示している。このことは一般に多数の官能基がグロフト共重合体の生成において、官能の効果がその生成条件によって生成物の構造に变化を与えることを予想される。前章までに取り扱った高カチオン性物の性質からグロフト位置の分布を推定する方法は自らと限界があり、多官能グロフト共重合体については、この解析方法を用いることは難しく、別の方法による測定、解析が必要となる。

本章では高カチオンポリマーを用いて、当分の方法でアノンの濃度の濃度変化を測定することによって、多官能生成反応の経時変化を追跡した。反応条件はオ3章と同様であるが、反応条件を複雑な要素を混入しないクロルメチル化ポリステレンとポリステリルアノンのカップリング反応を避けた。リビングポリマーのカチオン量、官能(アノン)-官能(メチルクロロキサン)混合溶媒組成比、反応温度がグロフト共重合体の生成過程などのような影響を与える点詳細に調べた。また経時変化のみならず、Sephadex 2H-20 で反応生成物からグロフト共重合体を分離し、浸透圧カチオン測定法による分子量測定から反応程度を求めて生成過程を検討した。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 試料の調製

クロルメチル化ポリステレンの合成と同じ方法で合成した。クロルメチル基含量は Volhard 法で沈澱法定した結果、25%であった。クロルメチル化前後のポリマーの軟化点を重量百分率法（測定条件、2.2.4 参照）で測定した結果、それぞれ  $3.52 \times 10^4$ 、 $3.92 \times 10^4$  であった。Volhard 法で求めたクロライド含量も軟化点を求めるとよく一致した。ポリステリルアエタンの合成と同様に合成した。リビング末端濃度は、大過剰の  $n\text{-BuBr}$  と反応させ、生成した  $\text{KBr}$  量を Volhard 法で測定することにより、その軟化点を次の固有粘度より算出した。

$$\eta_{sp} = 1.7 \times 10^{-5} [\eta]^{1.35} \quad \text{トルエン中 } 30^\circ\text{C}$$

#### 5.2.2 クロルメチル化ポリステレンとポリステリルアエタンのカッパリング反応

##### 5.2.2.1 測定装置

低温でも使用できる新しい光セル付の反応装置を製作した（図 5.1）。この光セル付装置は全て Pyrex ガラスで製作されている。その特長はミラーを用いて光を反射させ、光路は全て真空に保っており、その中間の低温部にセルを挿入できる装置となっている。A部にはクロムメッキした光路管がガラスに固定されており、光を反射させるようミラー（M）を図のような角度で取り付けられている。光はB部の反応槽を通過して、一方のA部のガラス管を通り、光を受光する。B部を  $-78^\circ\text{C}$  に保つても光はA部上段のミラー部に当たらず、効率よく受光することと可能である。

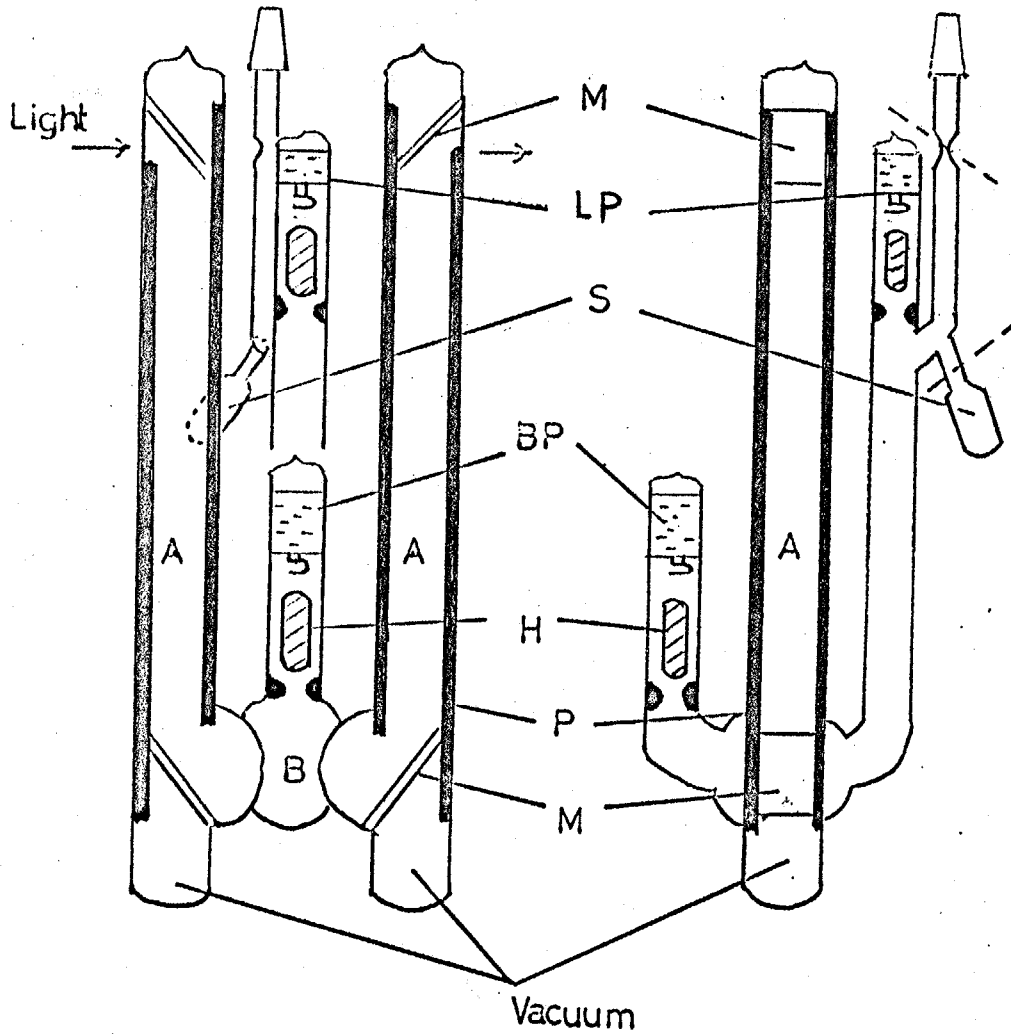


Fig 5.1 Reaction apparatus to measure the change of the concentration of polystyryl anion: LP, solution of polystyryl anion; BP, solution of backbone polymer; H, magnet coated with glass; M, mirror; P, tube plated with chromium; S, flask.

5.2.2.2 測定方法

装置を真空ライン ( $10^{-3}$  mmHg) に取りつけ、Bの反応槽下部を蒸留し全液を切り取る。次に装置を分光光度計 (Hitachi) 39型 UV-VIS Spectrophotometer) のモノクロメーターと分光光度計の間へセットし、透過度をスキャン測定で 0~100% に

セットある。丁川戸はフラスコに充てられ、ふたが閉じる。このフラスコにポリスチレンアクリレート溶液 (LP) と反応槽 (B) に注ぎ、BP のポリスチレンアクリレート溶液を含めて反応槽を  $-78^{\circ}\text{C}$  のドライアイスに 2 時間保つ。最初にポリスチレンアクリレート溶液 (BP) のフラスコを割って、反応槽 B に注ぐ。そのときの光吸収係数を  $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  とし、これを測定する。この波長で反応槽の濃度変化を測定する。測定の大略を Fig 5.2 に示す。

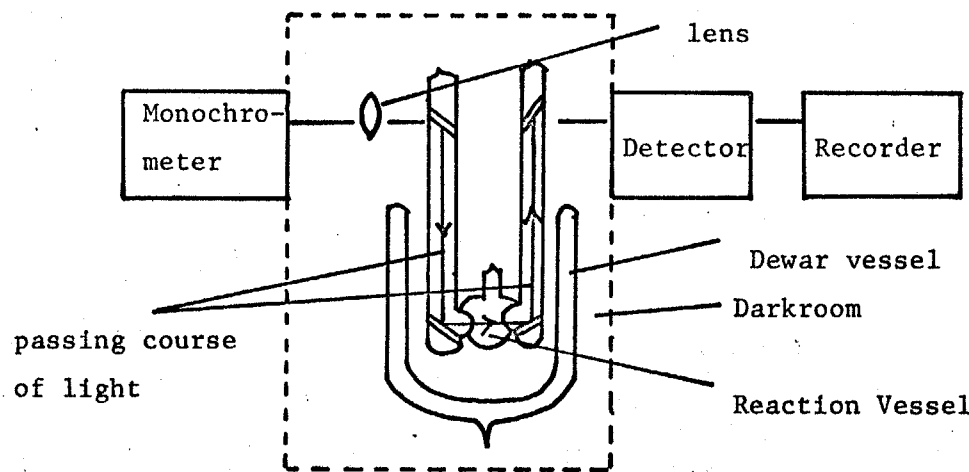


Fig 5.2 External appearance of reaction apparatus.

5.2.2.3 反応条件

生成過程に与える因子として (丁川戸-メチルシクロヘキサン) 混合溶媒組成比、反応分子の分子量および反応温度を選んだ。

5.2.3 生成物のキャラクタリゼーション

反応生成物のGPCを測定した。(測定条件, 2.2.4 に参照) 多量にラフト共重合体を単離するため、生成物の1%-ベンゼン溶液を Sephadex LH-20 を用いて分離した。単離の確認のため分殊物 (PS) のGPCを測定した。またPSの平均分子量を

反応圧で測定し、老成測定より可算した) 勢高がナリに弄入るため  
平均の取数と比較した。

### 5.3 結果およびその考察

#### 5.3.1 生成反応下での溶媒の影響

Fig 5.3 は混合溶媒系の反応でメチルクロロケタン(食溶媒)量を変化させた場合のリビント末沖の濃度の経時変化を示したものである。これらの反応(C-1, C-2, C-3)において、勢高がほぼ一定に維持され、かつ生成物の分子量も一定である(Table 5.1)。経時変化がゆるやかな反応の初期においては、反応溶媒が食に占める割合も遅くなる。1か1月か、反応はほぼ15分程度で終了してあり最終状態(約40分後)でくると、食溶媒量が増加するにつれ、未反応リビント量も少なくなっていることがわかる。次に示す生成物のGPC測定結果の一例を示す(Table 5)のC-1, C-2, C-3, Fig 5.4(a)。いずれも2ピークの分子量分布曲線を得た。反応に用いたクロロメチル化ポリスチレンのGPCは高線(……)を示した。26カウント付近にあるピークは反応に用いたポリスチレンの分子量分布と一致しており、未反応の線状ポリスチレンである。C-1, C-2, C-3の反応で得た生成物は、いずれもクロロメチル化ポリスチレンより高分子量側にシフトしており、多分岐ポリスチレンが生成したものと推定される。また傾向として食溶媒(メチルクロロケタン)量が増加するにつれ、多分岐ポリスチレンの分子量は小さくなっている。Sephadex 2H-20により分離したポリマーPSF1のGPCをFig 5.4(b)に示す。この結果PSF1のGPC曲線(C-1~C-3いずれの場合も)はFig 5.4(a)で得た高分子量側のピークと一致した。PSF1の取平均分

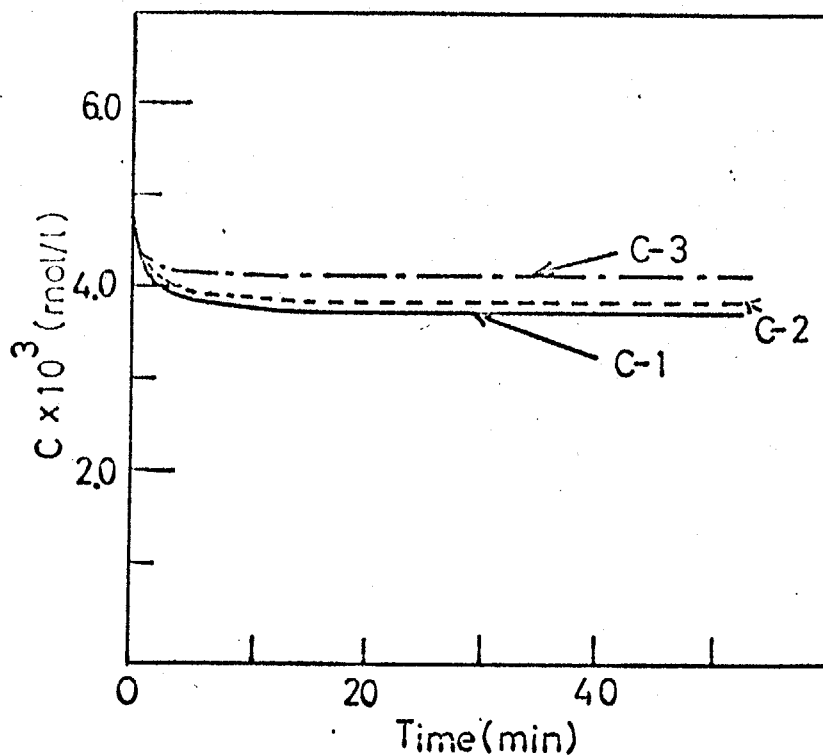


Fig 5.3 The concentration of polystyryl anion as a function of the reaction time: C-1(——), C-2(---), and C-3(- — - ).

Table 5.1 Reaction conditions of coupling reactions of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene, varying the content of methylcyclohexane in mixed solvents(Reaction temp., -78°C)

No.	Polystyryl Anion <sup>a</sup> Concn.(mol/l)×10 <sup>3</sup>	Coupling Agent <sup>b</sup> Concn.(mol/l)×10 <sup>3</sup>	MCH <sup>c</sup> %(Volume)	Polystyryl Anion in Final State <sup>d</sup> Concn.(mol/l)×10 <sup>3</sup>
C-1	4.524	6.436	0	3.752
C-2	4.369	6.280	13.6	3.889
C-3	4.360	6.189	23.1	4.134

<sup>a</sup>  $M_w(2.05 \times 10^4)$  was calculated from viscometric measurements:

<sup>b</sup>  $M_n = 3.92 \times 10^4$

<sup>c</sup> MCH, methylcyclohexane

<sup>d</sup> By photometrical measurement after 50 min.

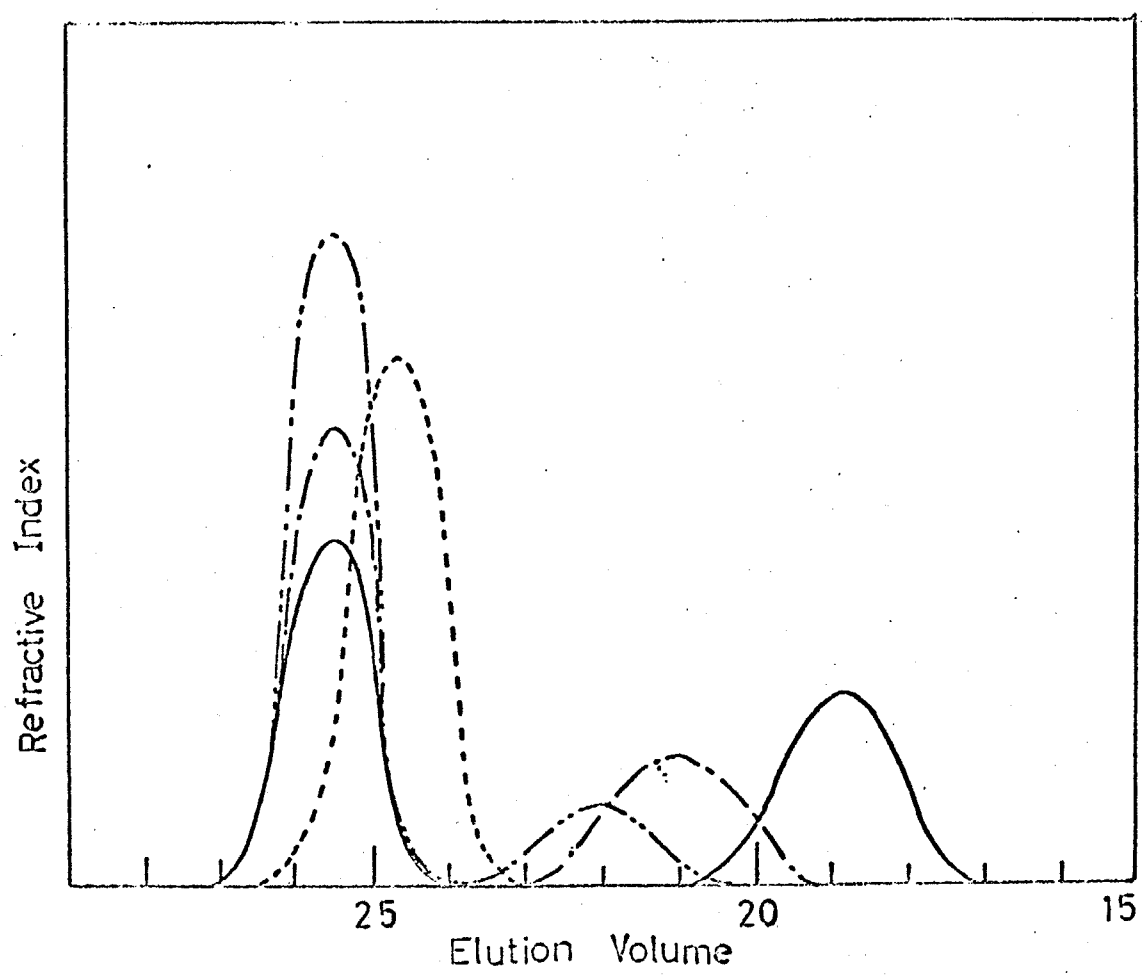


Fig 5.4(a) GPC profiles of the products and chloromethylated polystyrene: C-1(——), C-2(— · —), C-3(— · ·), and chloromethylated polystyrene(-----).

十量と戻り法で求めた。戻り法および分子量測定と計算した平均分子量) 相当りの平均の戻数を Table 5.5 に掲げておく。二つの測定方法と求めた平均戻数はほぼ一致しており、本序の戻数条件下ではクロルメチル基と  $\text{SO}_2$  の戻数的戻りがあるものと考えられる。Fig 5.3 および Fig 5.4(a, b) の傾向について以下の理由を考へられる。

混合溶媒系の戻りでは、その組成比によりリビング末端の平均

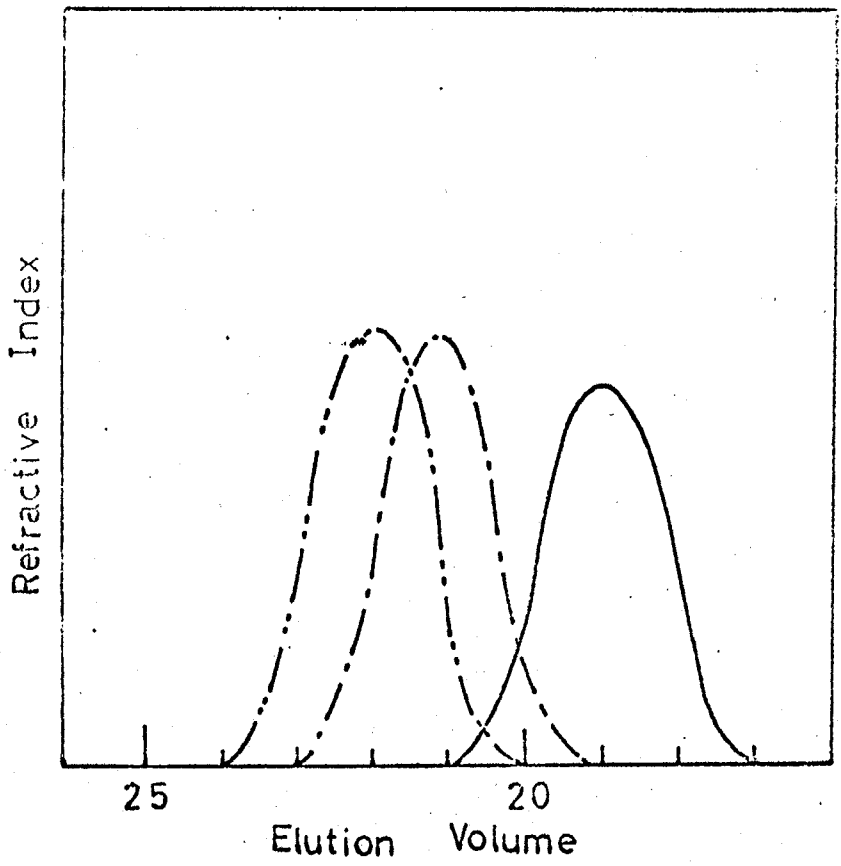


Fig 5.4(b) GPC profiles of  $\text{PSF}_1$ : C-1(—), C-2(-.-.-) and C-3(-.-.-).

から接触性が変化がある。リビント本端は通常 contact ion pair  $\rightleftharpoons$  solvent separated ion pair  $\rightleftharpoons$  free ion の平衡にあることはよく知られている。食塩濃度を増加するに $\rightarrow$   $M$ 、 $N$  及び free ion の量は減少し、特に C-3 の場合リビント本端の接触性をきめて並下していると考えられる。一方、オ2章の結果と同様、分子形態の変化及び反応率の増大を妨げるもの及び $\rightarrow$  について知見を得るため、反応分子の分子量を減少させ反応を進行させた。

### 5.3.2 生成反応に与えるリビント本端の分子量の影響

リビント本端の分子量を換え、 $-78^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{THF}$  中で反応を進行させた (C-4, C-5 および C-1)。反応進行および結果を Table 5.2 および Fig 5.5 に示した。Fig 5.5 の経時変化より反応の初期においてリビント本端分子量の増加とともに $\rightarrow$  反応速度は並下し、反応はいかにも $\rightarrow$  (5) 程度で終) している。Table 5.4 に示す生成物プロット重合体の分子量測定より、導入された平均の反応はリビント本端分子量の増加とともに $\rightarrow$  減少しており、リビント本端の分子量をプロット生成反応に $\rightarrow$  影響を与えることがわかる。

### 5.3.3 生成反応に与える反応温度の影響

これまでの反応は全て $-78^{\circ}\text{C}$  で行なわれ、その全てにおいて“ある段階における反応進行の停止”という現象をみられた。このことより反応温度も生成物に与える重要な因子ではないかと考えられた。そのため反応温度を換えカップリング反応を進行させた (Fig 5.6 および Table 5.3)。Fig 5.6 において、C-6 は最初、 $-78^{\circ}\text{C}$  で反応を進行ない、50 分後に冷媒 (ドライアイス-メタノール) を取り除き、 $20^{\circ}\text{C}$  まで徐々に温度をあげたものである。図の破線 (---) は

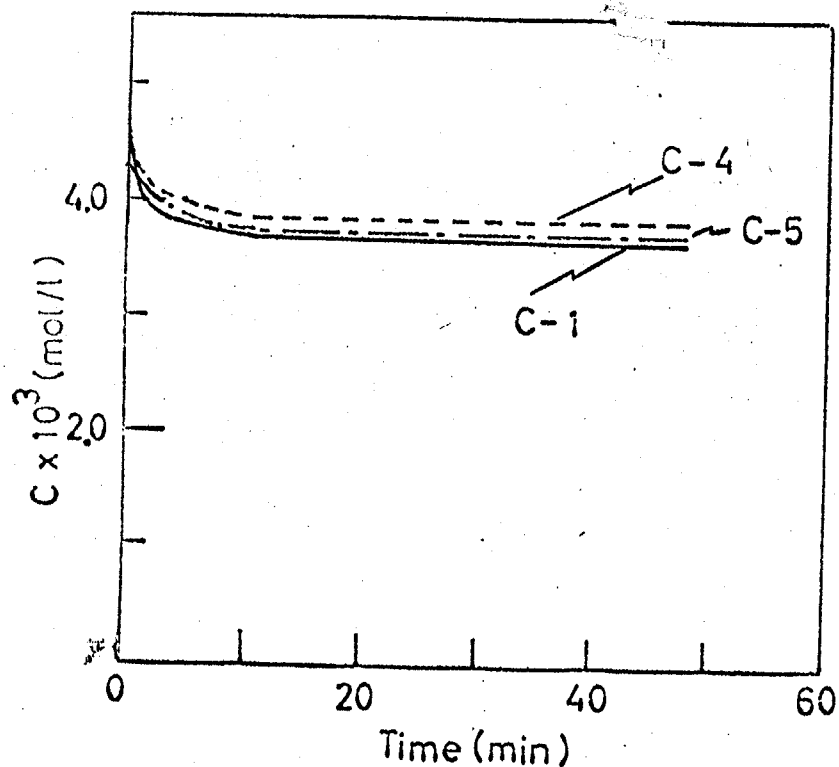


Fig 5.5 The concentration of polystyryl anion as a function of the reaction time: C-1(—), C-4(----), and C-5(-.-.).

Table 5.2 Reaction conditions of coupling reaction of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene, changing the molecular weight of polystyryl anion(Solvent, THF; Reaction temp., -78°C)

No.	Polystyryl Anion		Coupling Agent <sup>a</sup> Concn. (mol/l) × 10 <sup>3</sup>	Polystyryl Anion in Final State <sup>b</sup> Concn. (mol/l) × 10 <sup>3</sup>
	Mw × 10 <sup>-4</sup>	Concn. (mol/l) × 10 <sup>3</sup>		
C-1	2.05	4.524	6.436	3.752
C-4	4.82	4.352	6.446	3.783
C-5	7.69	4.210	6.408	3.765

<sup>a</sup> Mn = 3.92 × 10<sup>4</sup>

<sup>b</sup> By photometrical measurement after 50 min.

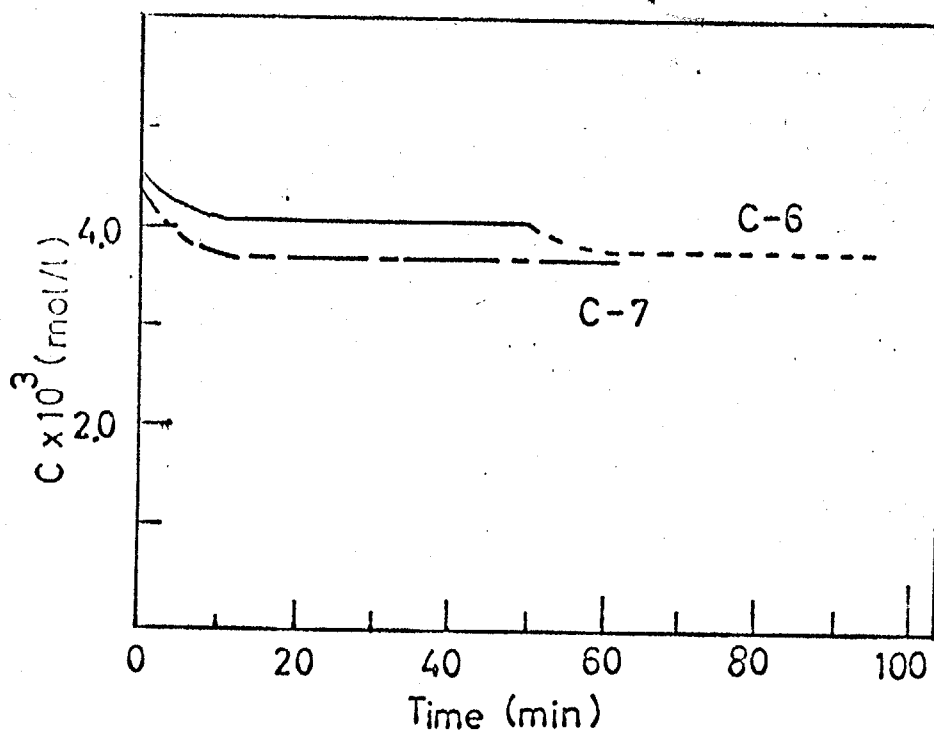


Fig 5.6 The concentration of polystyryl anion as a function of the reaction time: C-6(—,----) and C-7(·—·—·).

Table 5.3 Reaction conditions of coupling reactions of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene, varying the reaction temperature (Solvent, THF)

No.	Polystyryl Anion <sup>a</sup> Concn. (mol/l) × 10 <sup>3</sup>	Coupling Agent <sup>b</sup> Concn. (mol/l) × 10 <sup>3</sup>	Reaction Temp., °C	Polystyryl Anion in Final State <sup>c</sup> Concn. (mol/l) × 10 <sup>3</sup>
C-6	4.550	4.302	-78 ~ 20	4.014 ~ 3.852
C-7	4.531	4.086	20	3.805

<sup>a</sup>  $M_w = 1.48 \times 10^4$

<sup>b</sup>  $M_n = 3.92 \times 10^4$

<sup>c</sup> By photometrical measurement.

このときのリビング末端の濃度変化を述べられている。図で明らかなように、 $-78^{\circ}\text{C}$ で停止した反応を温度上昇とともに再び進行させていることである。導入した平均の枝数も10.6である約100分後に13.8に増加している (Table 5.4の分析測定結果より)。

一方、C-7は最初なる $20^{\circ}\text{C}$ で反応したものである。反応は約20分以後も徐々に進んでおるが進行を続けてあり、ある段階で停止ある現象はみられなかつた。

Table 5.4 Summary of graft copolymer(PSF<sub>1</sub>)

No.	PSF <sub>1</sub> Mn <sup>a</sup> x 10 <sup>-5</sup>	Grafting points(number per backbone polymer molecule)	
		Photometrical measurement	Osmometry
C-1	2.36	10.2	9.6
C-2	1.46	6.5	5.2
C-3	1.11	3.1	3.5
C-4	3.76	7.5	7.0
C-5	4.47	5.9	5.3
C-6	2.23	10.6 ~ 13.8	12.4
C-7	2.35	15.1	13.2

<sup>a</sup> Measured by osmometry in benzene at 37°C.

chloromethylated polystyrene: Mn = 3.92x10<sup>4</sup>(C-1 ~ C-7),

polystyryl anion: Mw = 2.05x10<sup>4</sup>(C-1 ~ C-3),

Mw = 4.82x10<sup>4</sup>(C-4), Mw = 7.69x10<sup>4</sup>(C-5),

Mw = 1.48x10<sup>4</sup>.

### 5.3.4. 多分岐ネットワーク重合体の生成反応の考察.

溶媒、リビング末端リアーの分子量および反応温度を変えて得られた結果を要約すると次のようになる。

1. いずれの反応においても、リビング末端リアーがまだ存在しているにもかかわらず、反応進行の停止あるいは極度の遅滞が認められる。
2. 上述の反応停止の時点では、溶媒と末端リアーに対して食と作りかつア=オンの反応性も低下させるようになっていると推定される。
3. リビング末端リアーの重合度を小さくしているにもかかわらず導入される枝数は低下する。
4. 反応の温度が高くなると、ある程度導入枝数は増大し、かつ非等価下置いながらも反応は長時間にわたって進行するようになる。

このような結果が認められる原因として次のことを考えられる。

1. かついては反応性の低下の他に末端リアーの分子形態が反応に何等かの影響を与えている。
2. かついては分子量の増大に伴う分子間排除効果、つまりリビング末端リアーとネットワーク末端リアー間の空間距離が短くなるような配置をとり容易な衝突が起りにくくなるため、反応が停止する原因として反応に何等かの障害が生じ、この原因が大きくなると障害も大きくなり枝の導入も低下する。
4. かついては、3.で述べた分子間排除効果の影響の減少とともに、2.と関連して分子がよりかたまりをとり、あるいは鎖の運動が激しくなると枝の導入が容易になるなどと考えられる。

分子間排除効果はあてがった章で、反応が導入される際の主な

影響であるうと推測される。この章において述べられた現象を説明するのには不十分である。つまり2.の諸量で溶媒と食に与ればポリマー分子間の重なり合いはより頻りに高くなるはずである。又つまり、全体的に見られるエ.の現象は単に反応性の低下や鎖の運動の低下、あるいは分子重心の統計的存在のみで起因あるとは考えられない。もしこれが反応性の影響を及ぼすとしても、単に時間的なステールの大小として認められるのみで反応基が多数存在しているのにも及ばぬであろう。ある時点で完全に近い反応進行の停止が起こるとはとうてい考えられない。また反応しやすい箇所が完全に消滅したとしても、まだ反応基が存在するだけで、以後の反応速度がゼロになるとは考えられない。それゆえ、本章で述べられた反応進行の停止の主原因は、2.3.に見られる“反応が存在すること”自体であると考えられるであろう。2.3.4.で見られる導入反応の差は必ずしも導入された反応の形態、大きさの差によって引き起される官能基同士の近接の妨げの差である。

この章で得られた“導入された反応による反応の妨げ”を反応効果と名づけた。

85.4 おひめ

本条件下多岐クラフト共重合体の生成過程に於ける、溶媒、枝節分子重合度、及び反応温度の効果を検討した。

その結果次のことを見出した。

1. 全ての反応において、本反応のリビングラジカルが存在するのにも見られたが、反応の進行停止あるいは遅滞を認められた。
2. 1で述べた時点で、溶媒をラジカルに対して食ひなりスチレンの性質を低下させるようなものにする。挿入される枝節は減少する。
3. 枝節分子の重合度の増加とともに、挿入される枝節は減少する。
4. 反応温度の増加とともに、ある程度挿入枝節は増大し、かつ非等価な反応がより長期間にわたって進行する。

これらの結果の原因を次のように推定した。

クラフトラジカル分子内の官能基を介して、次のクラフト反応を妨害する。この"挿入される枝節による反応の妨害"は遅延効果と見られる。この考えは十分に妥当なものであるが、また各反応段階では、どのような変化してゆくものか次章で検討する。

文献

- 1) T. Fujimoto, N. Ozaki, and H. Nagasawa, J. Polym. Sci., A3, 2259 (1965)
- 2) R. Asami, H. Levy, and H. Szwarc, J. Chem. Soc., 361 (1962)



低温で行なつた。系(I)では、リビンス騰変率を直接測定し、  
 定した。オキ章でAB型スロック共重合体とリビンスポリマーの反応  
 で2カ分トナフト共重合体を合成し、2段階の反応の位置を推定した。  
 そのときの反応速度定数などの程度的大小のものも、オキPMPAに  
 の反応する求めた。この値と比較する意味でAB型スロック共重合  
 体とSt<sup>①</sup>とK<sup>②</sup>の反応も取り扱った。系(II)では側鎖官能基を  
 クロルメチル基にした。1及び同程度の反応系と並び、クロルメチル  
 化ポリスチレン、トリフェニルメチルスロマイド — St<sup>①</sup>とK<sup>②</sup>の  
 競争反応により、主としてトリフェニルメチルラジカルの生成速度を測  
 定する方法をとった。反応系(I), 系(II)の実験を行なったのは  
 異なる官能基間の反応でも同じ現象が認められるかどうか検討するた  
 めである。各生成段階の反応速度定数に与える溶媒、温度などの重  
 合度の影響を系(I)および系(II)で比較し観察した。カチオン  
 ト生成物の確認はGPC、濁度測定などによった。

§ 6.2 実験

6.2.1 PMMAおよび(MMA-d-メチルステレン)ブロック共重合体と5mM K<sup>+</sup>のキャプリン酸溶液.

6.2.1.1 試料の調製.

PMMAは前駆剤としてトリフェニルメチル-Naを用い、-78°CでMMAのリビング重合により合成した。分子量は粘度法で算出した。また(MMA-d-メチルステレン)ブロック共重合体は2章で述べた方法により合成した。分子量は粘度法で測定した。

[6.2.1.2] 装置概要

Fig 6.1の装置概要を示す。装置の下部はオランダで述べたのと同じである。

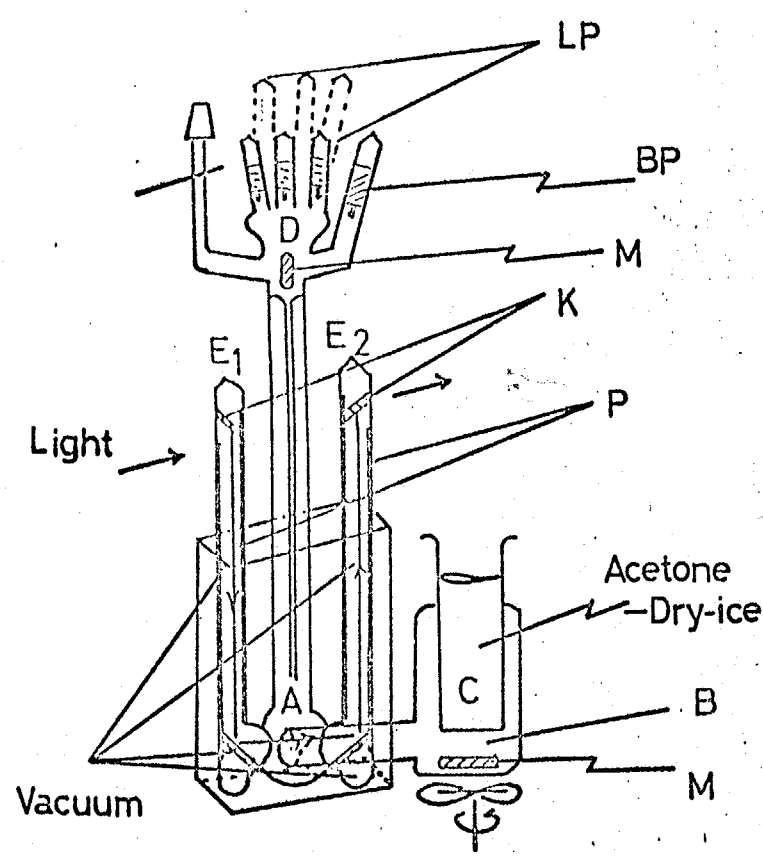


Fig 6.1 Apparatus to measure the concentration of living ends at -78°C: M, magnet coated with glass; K, mirror; P, bronze tube plated with chromium; LP, solution of polystyryl anion; BP, solution of backbone polymer; —→, passing course of the light.

改造) である。反応槽(A)は3層にバイパスを分け、B部で攪拌あることを示す。D部は幹高が溶解と多数の  $50 \text{ m}^3 \text{ K}^{\oplus}$  溶解のアンフォルを介してある。Aの反応槽はポリスチレンロールで内装) であり塩化ビニル板の箱である。低温を保つことが可能である。一方、バイパスのB部上のC管中もドライアイス-アセトンで冷却し、反応槽を低温を保つことができるよう留意してある。

6.2.1.2. 測定方法

オラ草では  $5 \text{ m}^3 \text{ K}^{\oplus}$  の吸収値:  $346 \text{ nm}$  で測定) である  $5 \text{ m}^3 \text{ K}^{\oplus}$  の濃度の広い領域まで測定できるように分光係数 ( $\epsilon$ ) の小さい  $400 \text{ nm}$  で測定) である。  $400 \text{ nm}$  においては  $\log \epsilon = 3.30$  であるので、オラ草と同じ方法により反応を追跡し透過度の測定値をリアルタイムでの濃度下換算することが可能である。実験例の) 例を次に示す (Fig 6.2)。

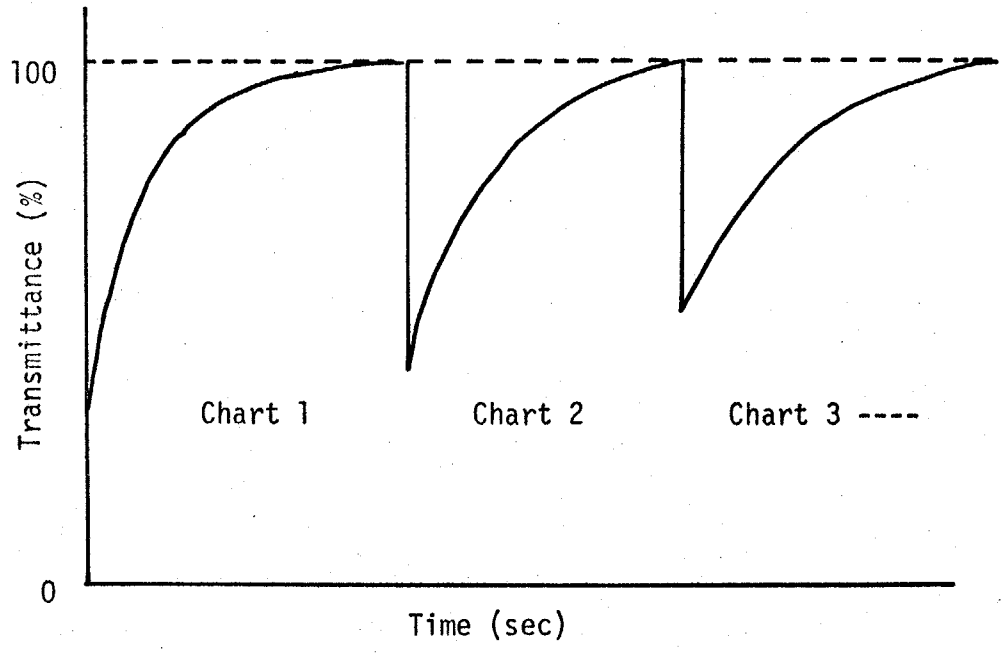


Fig 6.2 Schematic changes of the transmittance of polystyryl anion as a function of the reaction time.

6.2.1.3 反応条件

反応は低温 (-70°C) で混合溶媒 (THF-メチルシクロヘキサン), THF中で行なう。

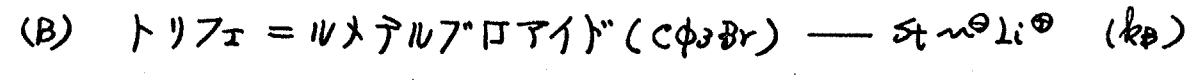
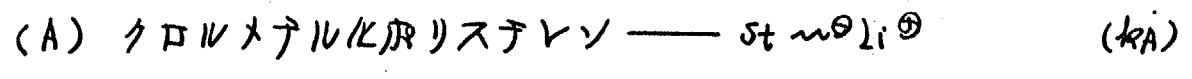
6.2.1.4 生成物のキャラクタリゼーション

グラフト生成物の確認はGPCによる。その測定条件は2.2.4と同じである。

6.2.2 クロルメチル化ポリスチレンと  $St \cdot n \cdot Li^+$  のカップリング反応

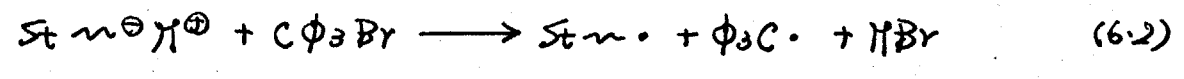
6.2.2.1 概説

競争反応を次のように記述する。

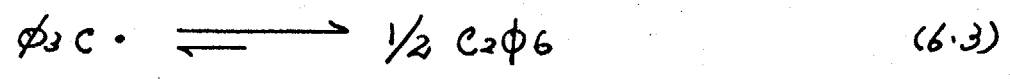


ここで kA, kB はそれぞれ (A), (B) の速度定数を表わす。

—  $St \cdot n \cdot Li^+$  は Cφ<sub>3</sub>Br と次の反応を行なってトリフェニルメチルラジカル (φ<sub>3</sub>C·) を生成し、これを知らせている。



この反応で生成した φ<sub>3</sub>C· は常温, THF中で1,1,1-トリフェニルエタン (C<sub>2</sub>φ<sub>6</sub>) と次のような平衡状態にある。



φ<sub>3</sub>C· は波長 254 nm の吸収帯下において、この濃度を測定可能な系 (B) で測定した  $St \cdot n \cdot Li^+$  量に等しくなることとなる。その結果、(kA)obs / kB の形で反応速度を評価することが出来る (3.6.3 で後記する)。ここで kA の絶対値を定めるためには、単独に kB を測定する必要がある。kB は必ずしも値を測らなくてもよいので

リビングポリマーの反応速度定数の比較的小さいものとして、イソ酪酸メチルを添じ、この速度定数 ( $k_p$ ) を求め次にこの反応系に  $C\phi_3Br$  を加える三成分系で競争反応を行ない両者の  $k_p$  を算出した。

### 6.2.2.2 試料の調製

クロルメチル化ポリスチレンは、オゾンで記述した方法で合成した。クロルメチル化前のポリスチレンは  $n-BuLi$  を開始剤として、通常のリビング重合法により合成した。Table 6.1 にその特性を示した。

$St^{\ominus}Li^{\oplus}$  は  $n-BuLi$  の末液を少量の  $\alpha$ -メチルスタレンで処理し、これを開始剤としてリビング重合法で合成した。末液濃度は Volhard 法で、分子量は粘度測定より算出した。

Table 6.1 Characterization of chloromethylated polystyrene

	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4
Degree of Polymerization <sup>a</sup>	154	154	319	526
Degree of Chloromethylation (%) <sup>b</sup>	25.0	46.8	20.7	18.5

<sup>a</sup> Calculated by viscometric measurements of polystyrene before chloromethylation.

<sup>b</sup> Calculated by Volhard's method.

### 6.2.2.3 反応装置および測定方法

Fig 6.3 に反応装置を示した。反応系を高真空下で切り離す。最初  $C\phi_3Br$  溶液とクロルメチル化ポリスチレン溶液を反応槽 A に注ぐ。次に光管セル部を除く装置全体をメタノール-ドライアイス中に

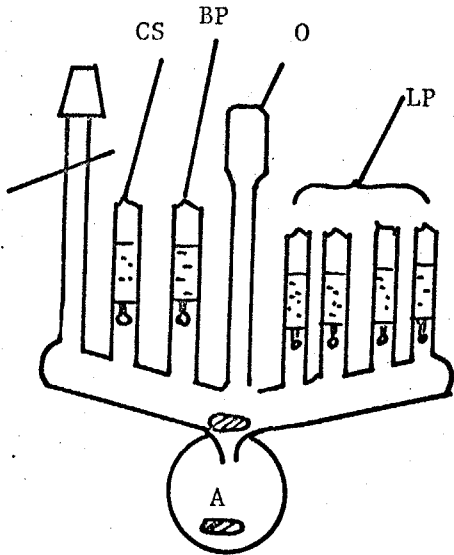


Fig 6.3 Reaction apparatus: LP, solution of polystyryl anion; BP, solution of chloromethylated polystyrene; CS, solution of  $C\phi_3Br$ ; O, quartz cell.

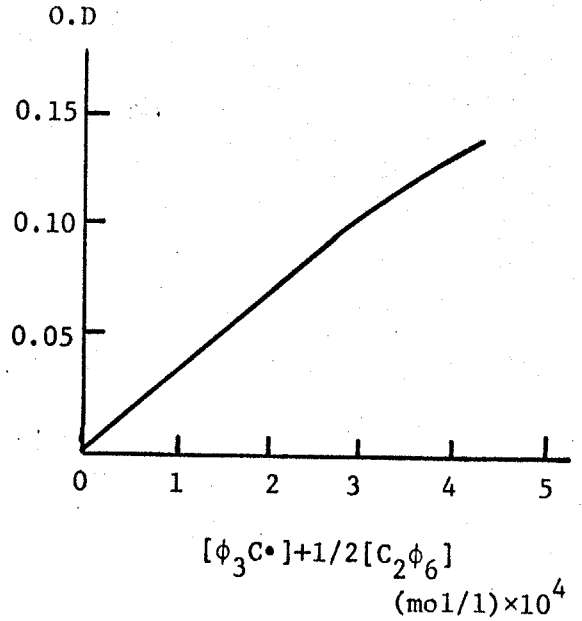


Fig 6.4 Relationship between optical density and concentration of triphenyl methyl radical.

入れ、全液を $-78^{\circ}C$ に保ち、1分経過後トリフェニルメチルラジカル溶液の1ccをA部へ注ぐ。反応後、反応溶液を常温し、 $4.0 \times 10^{-4}$  mol/l の光学測定を行なう。この時同じ溶液をくり返し、残りトリフェニルメチルラジカル溶液を順次添加し、そのつど光学測定を行ない光学密度(O.D.)を求めらる。

(6.3)式より残りの濃度とO.D.の関係はあらかじめ測定しなす(図6.4)。

次にトリフェニルメチルラジカルとイソ酪酸メチルの反応装置をFig 6.5に示す。全液を真空下で封じ、イソ酪酸メチルを反応槽Aへ注ぎ、全液を $-78^{\circ}C$ に保つ。次にトリフェニルメチル溶液を同時に注入し、一定時間後、 $n-BuBr$ で反応を停止する。残りトリフェニルメチル濃度をTolhard法で求めらる。=次に反応を安定し反応トリフェニルメチル濃度を $x$ (mol/l)と求めらる。 $k_{tr}$ は次式で求めらる。

$$k_{tr} = \frac{1}{t(E_0 - I_0)} \ln \frac{I_0(E_0 - x)}{E_0(I_0 - x)} \quad (6.4)$$

ここで  $E_0$ , イソ酪酸メタル  
初濃度 (mol/l);  $M_0$ , リビンブ  
かりア-初濃度 (mol/l)

6.2.2.4 反応条件

低温 (-78°C) で混合溶媒中  
成 (THF-メチルアセトン) 比  
および反応条件の組合せを変  
化させ、各生成段階の速度定  
数を測定、算出する。

6.2.2.5 生成物のキャラクタ

タリゼーション

良溶媒としてメチルエチルケトン、非溶媒としてイソプロピルアルコ  
ールを用いて、生成物の粘度測定及び、固有粘度 (トルエン中 30°C)  
を測定する。

§ 6.3 結果の解析

Fig 6.2 の速度変化と時間の関係は、これをリビンブ濃度の経時変  
化に換算する (Fig 6.7)。高分子および  $50 \sim 100 \text{ K}^{\ominus}$  の初濃度は  
既知であり、時間  $t$  における二次反応速度定数  $k_{obs}(t)$ 、およびブ  
フト  $t$  平均の速度定数は計算することからできる。  $k_{obs}(t)$  は次式で表現  
できる。

$$k_{obs}(t) = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} k_j(t) \cdot [G_j]}{[G_0]} \quad (6.5)$$

ここで

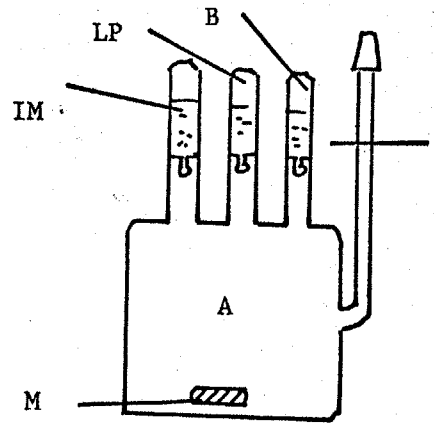


Fig 6.5 Apparatus to measure  $k_E$ :  
IM, methyl isobutyrate solution  
LP, living polymer solution  
B, n-BuBr  
M, magnet coated with glass.

$k_j(t)$ ,  $(j+1)$  分岐トランプが生成段階の瞬間に下における懸架定数

$[G_0]_0$ , 開始濃度 (mol/l)

$f_j(t)$ ,  $[G_j]/[G_0]$ : 瞬間に下における  $j$  分岐トランプのモル分率

[1]  $k_0$  の算出.

反応系に下分岐していないリアーと1分岐トランプが1分子存在しない条件下, つまり  $t=0$  近傍での  $k_{obs}(t)$  値は, 1分岐トランプが生成するまでの反応懸架定数  $k_0$  と考えてよい. (Fig 6.8 に  $k_{obs}(t)$  の average branches number: 0 で示す)

[2]  $k_1, k_2, \dots, k_n$  の算出.

$k_{obs}(t)$  と導入された平均の枝数 (Fig 6.8 参照) の関係において, 比較的小さな範囲で枝数に分割し (6.6) を用いて各枝数の値を求める  $k_1(t)$  を算出する.

$$k_{obs}(t) = k_0 f_0(t) + k_1(t) f_1(t) \quad (6.6)$$

$$f_0(t) = \frac{[G_0]}{[G_0]_0}, \quad f_1(t) = \frac{[G_1]}{[G_0]_0} \Rightarrow f_0(t) + f_1(t) = 1 \quad (6.7)$$

(6.7) から  $f_0(t), f_1(t)$  は求まり, かつ [1] で求めているので,

(6.6) から  $k_1(t)$  は計算できることが可能である.  $k_1(t)$  と導入された平均の枝数の関係は Fig 6.8 の  $\Delta$  印で示す.  $t=0$  以下外挿すれば  $k_1$  を読みとめることができる. ここで (6.6) を読み出せばわかるように, 3分岐トランプ以上は系に生成していないという仮定がある.

もし仮に3分岐トランプ以上も生成しているならば,  $k_1(t)$  の average number of branches の関係は直線 (flat な傾きをもつ) になるないので,  $k_2$  以下を算出する必要がある. 以下同様に取捨扱いで  $k_n$  を計算できることである.

次に同時的劣化測定を1反応系(II)によって説明する。

Fig 6.6 に基づいて  $k_A/k_B$

の算出法を説明する。

$\Delta C_L$  はリビングポリスタレンの全量とある。劣化測定でえられる  $O.D.$  の値をリビング量  $\Delta C_B$  は反応(B)で失われリビング量である。  $\Delta C_L$  は反応(A)で失われリビング量  $\Delta C_A$  は残る。反応(A), (B)は等反応であるといえる。

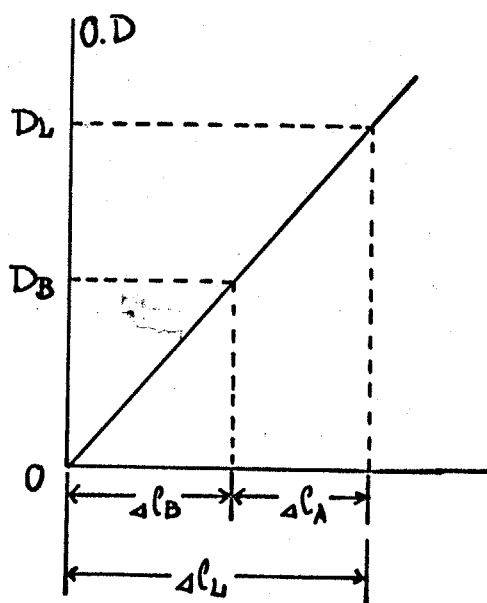


Fig 6.6 Estimation of reacted concentration of polystyryl anion in system (A) and (B).

$$\ln \frac{\Delta C_A}{C_{A0}} = \frac{k_A}{k_B} \ln \frac{\Delta C_B}{C_{B0}} \quad (6.8)$$

ここで  $C_{A0}$ , クロロメチル化ポリスタレンの初濃度 (mol/l)

$C_{B0}$ ,  $C\phi_2Br$  初濃度 (mol/l)

積  $\Delta C_A/C_{A0}$ ,  $\Delta C_B/C_{B0} \ll 1$  のとき (6.8) は近似的に次のようになる。

$$\frac{\Delta C_A}{C_{A0}} = \frac{k_A}{k_B} \cdot \frac{\Delta C_B}{C_{B0}} \quad (6.9)$$

この式に入れた平均の枝数は、単位劣化当りの骨格高分子の数を  $c_p$  (mol/l) とすれば、

$$\text{Average Number of Branches} = \sum_{i=1}^{\infty} (\Delta C_A/c_p)_i \quad (6.10)$$

(6.9) および (6.10) 式の関係から  $(k_A)_{obs}/k_B$  と挿入された平均の

収率が算出されるので、本節で最初に述べた取り扱いは正しい。各生成段階の反応定数を算出することである。

### § 6.4. 結果とその考察.

#### 6.4.1. PMMA と $\text{PS}^-$ のカップリング反応.

THF 中,  $-78^\circ\text{C}$  でのカップリング反応: Run 1 の反応条件を Table 6.2 に示す。Run 1 において先行測定及び後述の各リビンス量の経時変化を Fig. 6.7 に示す。このリビンス濃度変化曲線の接線の傾斜より  $k_{obs}(t)$  と推定した平均的収率の関数を得る (Table 6.3)。

Table 6.2 Reaction conditions for the coupling reactions of polystyryl anion with PMMA (Solvent, THF - methylcyclohexane or THF; Reaction temp.,  $-78^\circ\text{C}$ )

Run	PMMA <sup>a</sup>	Polystyryl Anion		MCH <sup>c</sup>
	$[G_0]_0$ (mol/l)	Concn. (mol/l) $\times 10^4$	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>b</sup>	% (volume)
1	$8.303 \times 10^{-2}$	1.230	5.3	0
2	$1.934 \times 10^{-1}$	1.853	2.0	10.3

<sup>a</sup>  $M_w$ ,  $5.8 \times 10^4$  (by the viscometric measurement )

<sup>b</sup> By the viscometric measurement:  $M_w = 1.7 \times 10^5 [\eta]^{1.35}$   
in toluene at  $30^\circ\text{C}$  .

<sup>c</sup> MCH, methylcyclohexane.

Table 6.3 Relationship between  $k_{\text{obs}}(t)$  and the average number of branches: Run 1.

Average number of branches (number per backbone polymer molecule)	0.094	0.234	0.487	0.769	0.939
$k_{\text{obs}}(t) (1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}) \times 10^4$	6.60	6.39	5.71	4.81	3.90

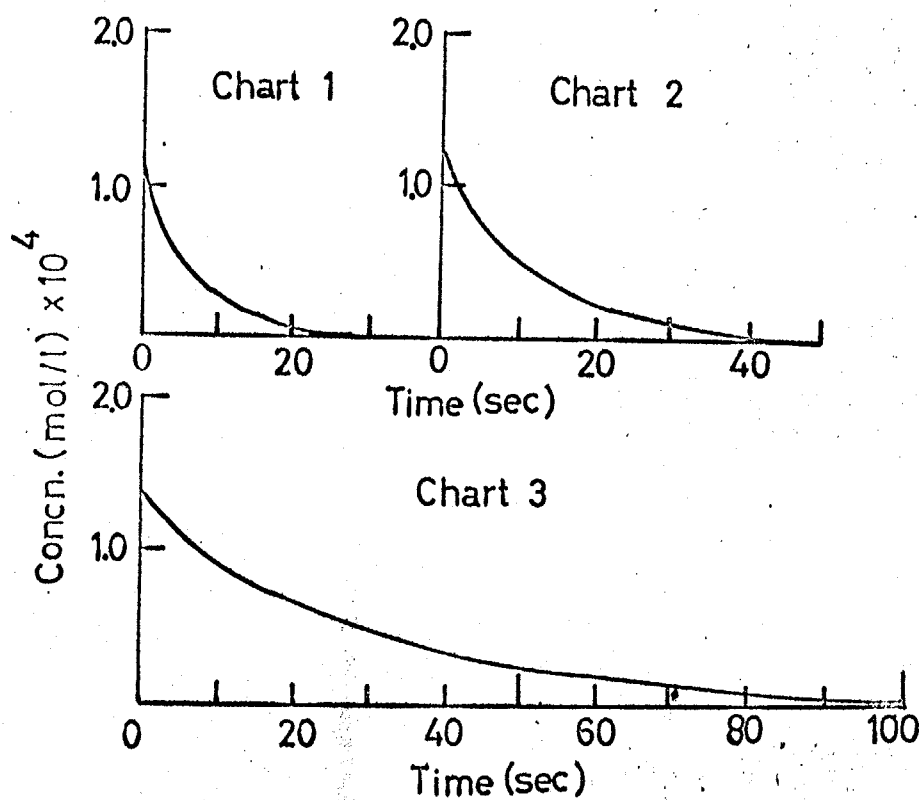


Fig 6.7 Changes of the concentration of polyacryl anion as a function of the reaction time: Run 1.



Table 6.4 Relationship between  $k_1(t)$  or  $k_2(t)$  and the average number of branches: Run 1.

a)

Average number of branches (number per backbone polymer molecule)	0.1	0.2	0.3	0.4
$k_1(t) (1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}) \times 10$	6.42	6.22	5.86	5.42

b)

Average number of branches (number per backbone polymer molecule)	0.13	0.15	0.33
$k_2(t) (1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}) \times 10$	5.62	5.26	5.20

向が顕著に減少することから予想される。

PMMA と  $St$  の  $k^{\oplus}$  のカッスリンク反応を混合溶媒系 (DMF-メチルクロロキサン),  $-78^{\circ}\text{C}$  で反応させた (Run 2; Table 6.2 に反応条件を示す)。Run 1 と同様の解析方法によりその結果を Fig 6.9 と Table 6.5 に示す。Run 1 の DMF 溶媒中の反応結果とは大きく異なることがわかる。同一分量の PMMA を用い、混合溶媒系を用いた  $St$  の  $k^{\oplus}$  の分量は小さくても反応は速く、Run 2 の  $k_1$  は  $9.2 \times 10^{-2} (l.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1})$  と Fig 6.8 の Run 1 の  $k_1 (6.62 \times 10^{-1} l.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1})$  に比べてかなり小さい。また混合溶媒系の反応では  $k_2$  に比べて  $k_1$  も DMF 中の反応よりその減少の割合が大きくなり、 $k_2$  になる是非尋ねるべき点に注意される。

Table 6.5 Rate constant for coupling reactions:  
Run 1 and Run 2.

Run	Rate Constant ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ )		
	$k_0$	$k_1$	$k_2$
1 <sup>a</sup>	$6.62 \times 10^{-1}$	$6.43 \times 10^{-1}$	$5.58 \times 10^{-1}$
2 <sup>b</sup>	$9.2 \times 10^{-2}$	$8.6 \times 10^{-2}$	$5.2 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup> Reaction in THF.

<sup>b</sup> Reaction in THF – methylcyclohexane(10.3 Vol. %) mixtures.

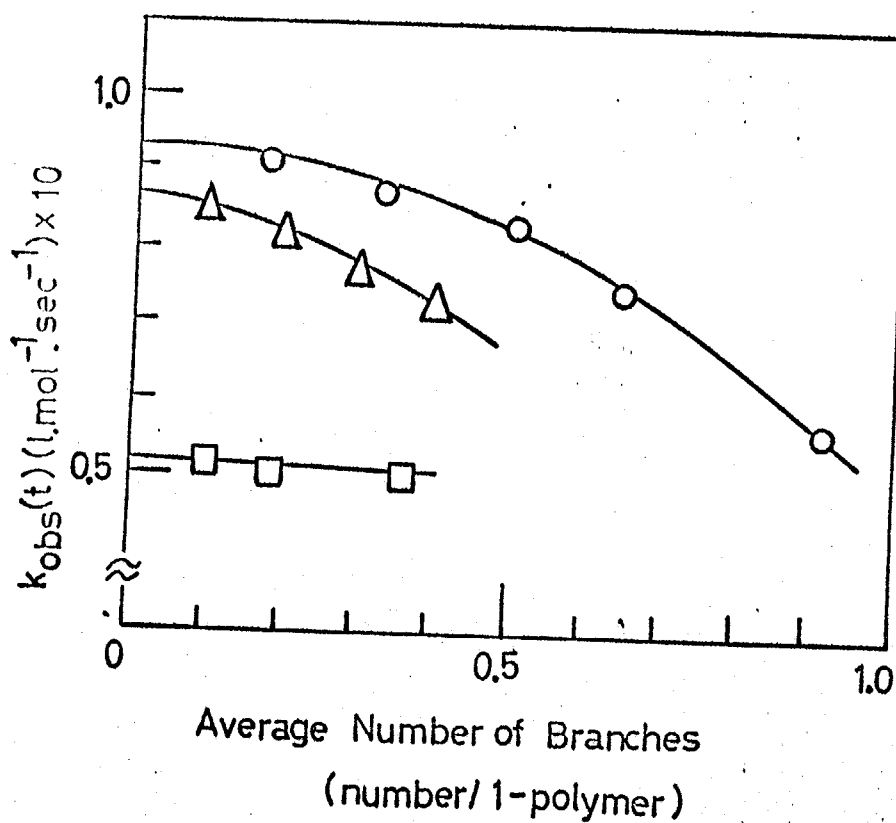


Fig 6.9 Relationships between  $k_{\text{obs}}(t)$ ,  $k_1(t)$  and  $k_2(t)$ , and the average number of branches (Run 2): O,  $k_{\text{obs}}(t)$ ; Δ,  $k_1(t)$ ; □,  $k_2(t)$ .

$k_0$  に対する  $k_1$  の値下の度合いは、反応 Run 1 の方が反応 Run 2  
 にくるで小さい。一オ、オ2章の結果から、丁度中の反応では、  
 1) 分岐体生成段階のスタート地点の位置はランダムな分布に近づく傾向  
 がある。この事実は、丁度単独溶媒中の反応 Run 1 の  $k_0$  は  
 スタート地点位置がランダムな分布をもつ1分岐体の生成反応速度  
 定数であるため、 $k_1$  が  $k_0$  にくるべ、それほど低下しなされる  
 のであろう。Run 2 のように反応リタードに対して反応速度が低下  
 する反応では、スタート位置は幹高分子の末端に近い部分が多い  
 と考えられるから、 $k_0 = 9.2 \times 10^{-2}$  (l. mol<sup>-1</sup>. sec<sup>-1</sup>) はほぼ1分岐  
 体の成長末端にスタートするときの反応速度定数と考えてよい。

生成したスタート共重合体のGPC (Run 2について) は平均 6.10K  
 である。これは次のように、生成物は反応に用いた PHHA より高  
 分子量側にシフトしており、PHHA の分布幅より幾分か大きい程である。  
 分子量分布より求めた平均分子量は 5.0 である。GPC  
 から、生成物は非常に多量に反応リタードと残存反応リタードが混在するよ  
 うなものでなく、反応がストップするに際してはスタート位置が均質である  
 といえる。

6.4.2 (PHHA-d-メチルステレン) フロック共重合体と反応  
 のカッソリンク反応

オ4章で (PHHA-d-メチルステレン) フロック共重合体と反応 (d-  
 メチルステレン) アニオンのカッソリンク反応を混合溶媒中、-78°C  
 で行ない、その分岐スタート共重合体を合成し、その性質から2分岐体生成  
 段階におけるスタート位置について推定) である。そのときの反応  
 速度定数は、どのくらいか入まるとの事、それは PHHA とのカッソリ



Fig 6.10 GPC profiles of polystyrene, PMMA, and graft copolymer(Run 2)

ンク反応及びその結果を、適宜比較する意味でこの反応をとりあつかう。反応条件を Table 6.6 に示す。解析の結果を Fig 6.11 に示す。また各生成段階の速度定数を Table 6.7 に示す。ブロックポリマーの組成は PMMA 鎖長 =  $4.70 \times 10^4$ 、d-メチルステレン鎖長 =  $2.56 \times 10^4$  であるから、Table 6.2 に示す反応 Run 2, PMMA ( $M_w = 5.8 \times 10^4$ ) と  $St \sim M^{\ominus} K^{\oplus}$  ( $M_w = 2.0 \times 10^4$ ) のカッポリング反応における 2 段階目の反応を考慮して考えてよい。

Table 6.6 Reaction condition for the coupling reaction of polystyryl anion with (MMA -  $\alpha$ -methylstyrene)block copolymer (Solvent, THF - methylcyclohexane; Reaction temp.,  $-78^{\circ}\text{C}$ ).

Run	Backbone Polymer		Polystyryl Anion		MCH <sup>b</sup>
	$[\text{G}_0]_0$ (mol/l)	$\text{Mn}^a$	Concn. (mol/l)	$\text{Mw}$	%(volume)
3	$1.749 \times 10^{-1}$	$7.26 \times 10^4$	$1.880 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^4$	10.4

<sup>a</sup> MMA length  $4.70 \times 10^4$ ;  $\alpha$ -methylstyrene length  $2.56 \times 10^4$

<sup>b</sup> MCH, methylcyclohexane

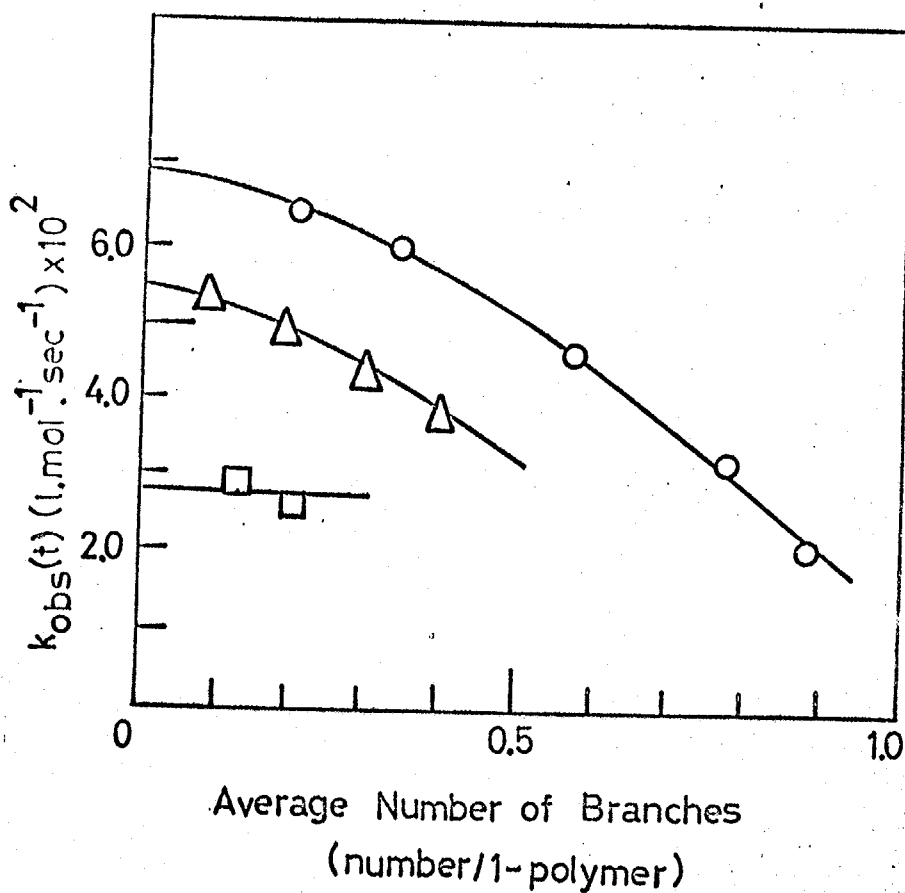


Fig 6.11 Relationships between  $k_{\text{obs}}(t)$ ,  $k_1(t)$  and  $k_2(t)$ , and the average number of branches (Run 3):  $\text{O}$ ,  $k_{\text{obs}}(t)$ ;  $\Delta$ ,  $k_1(t)$ ;  $\square$ ,  $k_2(t)$ .

Table 6.7 Rate constant of coupling reaction: Run 3.

Run	Rate Constant ( $l. mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ )		
	$k_0$	$k_1$	$k_2$
3	$6.9 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-2}$	$2.9 \times 10^{-2}$

Backbone polymer,  $M_n = 7.26 \times 10^4$  (MMA part =  $4.70 \times 10^4$ ;  $\alpha$ -methylstyrene part =  $2.56 \times 10^4$ )

Solvent, THF - methylcyclohexane (10.4 Vol. %).

Table 6.5において、Run 2の $k_1$  ( $8.6 \times 10^{-2} l. mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) に対して、Run 3でこの値に対応すると思われる $k_0$ が $6.9 \times 10^{-2} l. mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ と算出された値を算出した。これはRun 3で用いたAB型ブロック共重合体の不活性鎖、( $\alpha$ -メチルstyレン)鎖長がRun 2で用いた $5000$ のそれより長いから、Run 3の方が不活性鎖周辺の官能基の遮蔽を受ける割合が増加するためと考えられる。またRun 3において、 $k_1$ が $k_0$ に比べて(それより低下)していないのは、2分岐の位置が末端の官能基に近くなったため、Run 2の3分岐の枝はいる割合に比べて、幹の平均の長さが増えたため、3分岐の末端は考えられる3分岐の枝が、残存する官能基と等距離で結合しやすくなるためと考えられる。Run 3の結果は、筋力4分岐が主成分である遮蔽の効果は著しいと認められる。また、5分岐で筋力リンクがある現象は本章の結果から、すでに初期段階の遮蔽の効果のために認められる現象といえる。

6.4.3 クロルメチル化ポリスチレンと  $St^{-}Li^{+}$  のカップリング反応

Table 6.8 に  $St^{-}Li^{+}$  の重合度を変化させ、THF 中、 $-78^{\circ}C$  で反応させたときの反応条件を示す。(Run 4 ~ Run 6)  $C\phi_3Br$  と  $St^{-}Li^{+}$  の反応より生じた  $C\phi_3C\cdot$  の劣化測定から、(6.9) および (6.10) を用いて骨格高分子中に導入された平均の枝数と  $(k_A)_{obs}/k_B$  の関係を図示した。その結果を Fig 6.12 ~ Fig 6.14 に示す。これらの図において総和の界限を示すカーブは  $(k_A)_{obs}/k_B$  値を示す。○および△ 行は §6.3 で示した解析方法を用いて、それぞれ  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  の各段階目の感度定数比を算出したものである。この際  $\alpha_1$  各生成段階の反応感度定数比  $(k_A)_0/k_B$ ,  $(k_A)_1/k_B$ ,  $(k_A)_2/k_B$  を Table 6.9 に一括して示す。

Table 6.8 Reaction conditions of coupling reactions of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene, changing the molecular weight of polystyryl anion (Solvent, THF; Reaction temp.,  $-78^{\circ}C$ )

Run	Backbone Polymer <sup>a</sup>	Polystyryl Anion	
	Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Concn. (mol/l) $\times 10^4$	Degree of Polymerization
4	8.11	1.5	98
5	6.92	1.5	152
6	8.47	1.5	340

<sup>a</sup> Chloromethylated polystyrene: DP=154 (chloromethyl groups = 38/ 1-polymer molecule)

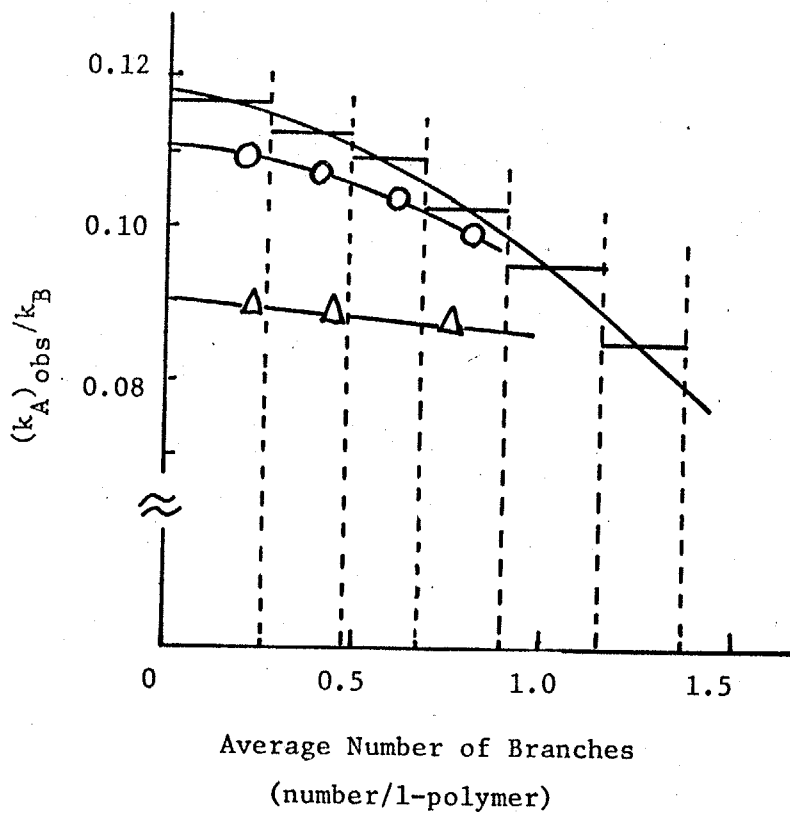


Fig 6.12 Relationship between  $(k_A)_{obs}/k_B$  and average number of branches: Run 4.

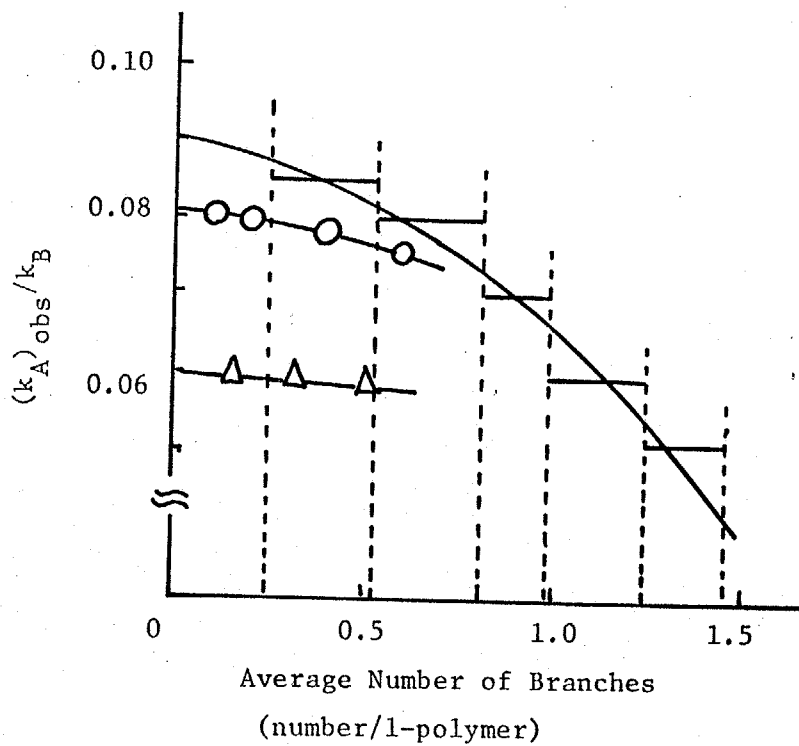


Fig 6.13 Relationship between  $(k_A)_{obs}/k_B$  and average number of branches: Run 5.

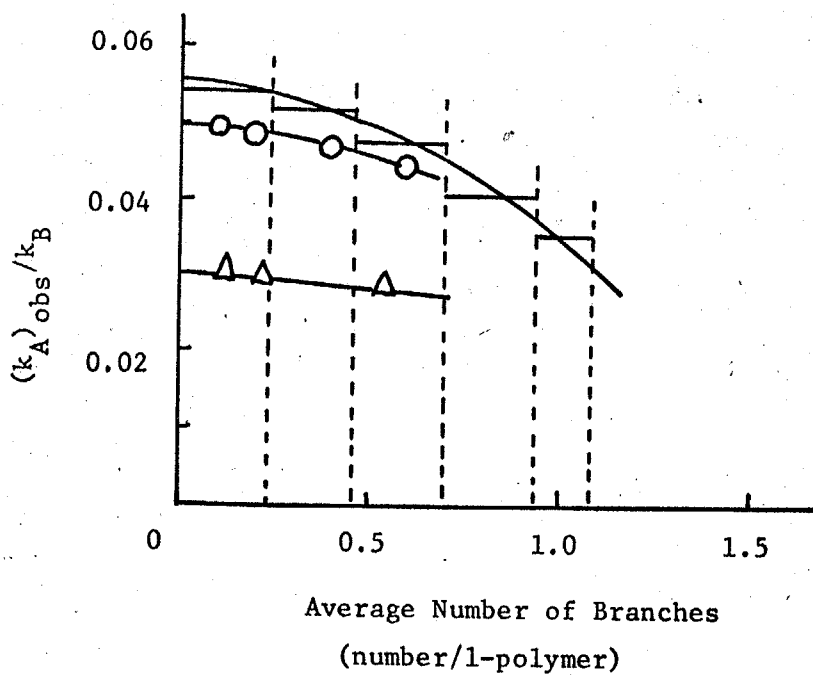


Fig 6.14 Relationship between  $(k_A)_{obs}/k_B$  and average number of branches: Run 6.

Table 6.9 Ratio of rate constant of reaction A and B:  $(k_A)_j/k_B$

Run	$(k_A)_0/k_B$	$(k_A)_1/k_B$	$(k_A)_2/k_B$
4	0.118	0.111	0.091
5	0.091	0.081	0.060
6	0.055	0.049	0.030

まが全般的な傾向である。側鎖官能基がエステル基なる反応の際にクロルメチル基に及ぶ。でも、挿入される平均の枝数の増加とともに、速度定数は減少している。すなわち Run 4 なる Run 6 と同じトリビンクオリマーの重合度を増加しているわけでは、この重合度変化  $(k_A)_0/k_B$  に与える影響を Fig. 6.15 に示す。図で明らかのようにオリ段目の速度定数は  $(k_A)_0/k_B$  は

$St \sim Li^+$  の重合度の増加とともに低下している。これはオリ段目の分岐クラフト体の生成反応で考察しなすに及ぶ間の排除体積の効果はトリビンクオリマー重合度の増加とともに増大していると考えられること説明される。

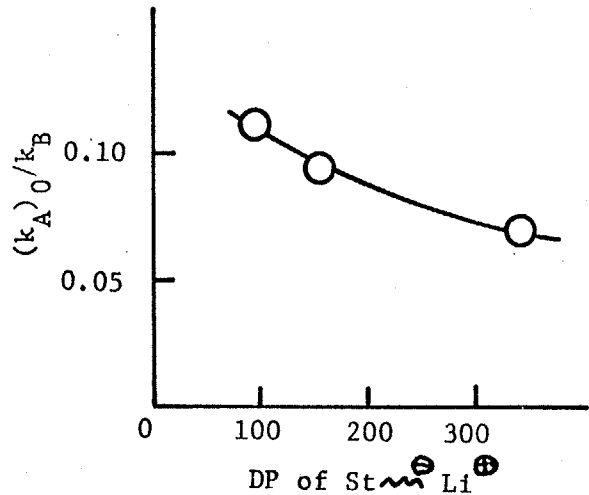


Fig 6.15 Relationship between  $(k_A)_0/k_B$  and DP of  $St \sim Li^+$ .

次に、オリ段目およびオリ段目の反応速度定数に与える挿入枝高が子の重合度の影響をみるため、オリ段目の速度定数に対するオリ段目およびオリ段目の並下の重合度比較 (Table 6.9 を参照)。この結果を Fig. 6.16 に示す。 $(k_A)_0$  に対して  $(k_A)_1$ ,  $(k_A)_2$  の減少する重合度は枝高が子の重合度の増加とともに著しくなる傾向を示す。この原因として次のことを考えられる。先に考察した分岐間の排除体積の効果の他に、挿入される枝のためその重合度を増加するとそれだけ側鎖の官能基の反応する割合が小さくなり、この効果は段々支配的になるものと考えられる。

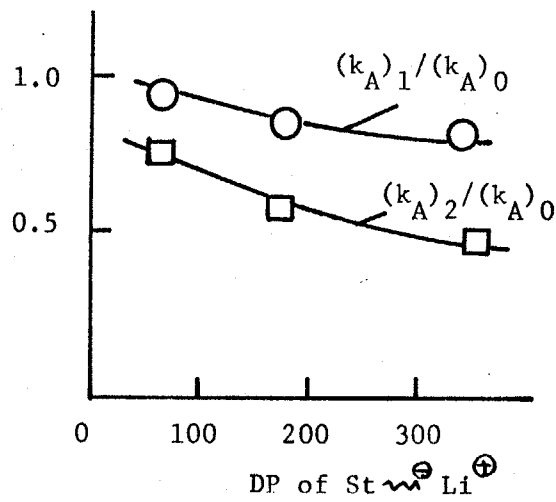


Fig 6.16 Relationship between  $(k_A)_1/(k_A)_0$  and  $(k_A)_2/(k_A)_0$ , and DP of  $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ .

次に混合溶媒系で同様の反応を行なった。その反応条件を Table 6.10 に示す。Fig 6.17 および Fig 6.18 に  $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$  と挿入される平均の次数の図表および解析結果を示す。

Table 6.10 Reaction conditions of coupling reactions of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene in mixed solvent (THF - n-hexane) (Reaction temp.,  $-78^\circ\text{C}$ )

Run	Backbone <sup>a</sup> Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Polystyryl Anion <sup>b</sup> Concn. (mol/l) $\times 10^4$	n-hexane %(Volume)
7	6.59	1.5	15
8	7.57	1.5	32

<sup>a</sup> Chloromethylated polystyrene: DP=154 (chloromethyl groups=38/1-polymer)

<sup>b</sup> DP=152

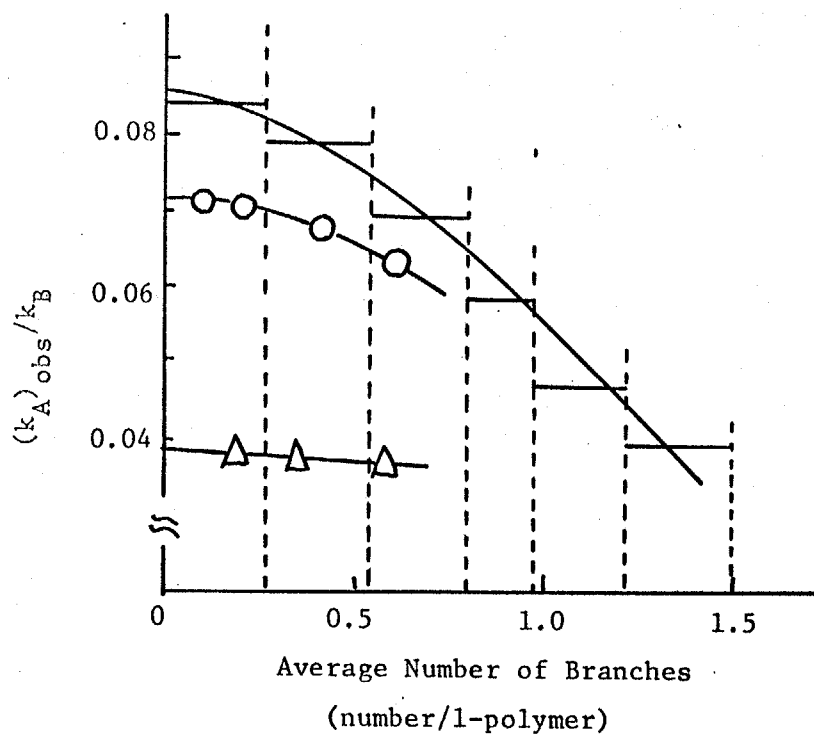


Fig 6.17 Relationship between  $(k_A)_{obs}/k_B$  and average number of branches: Run 7.

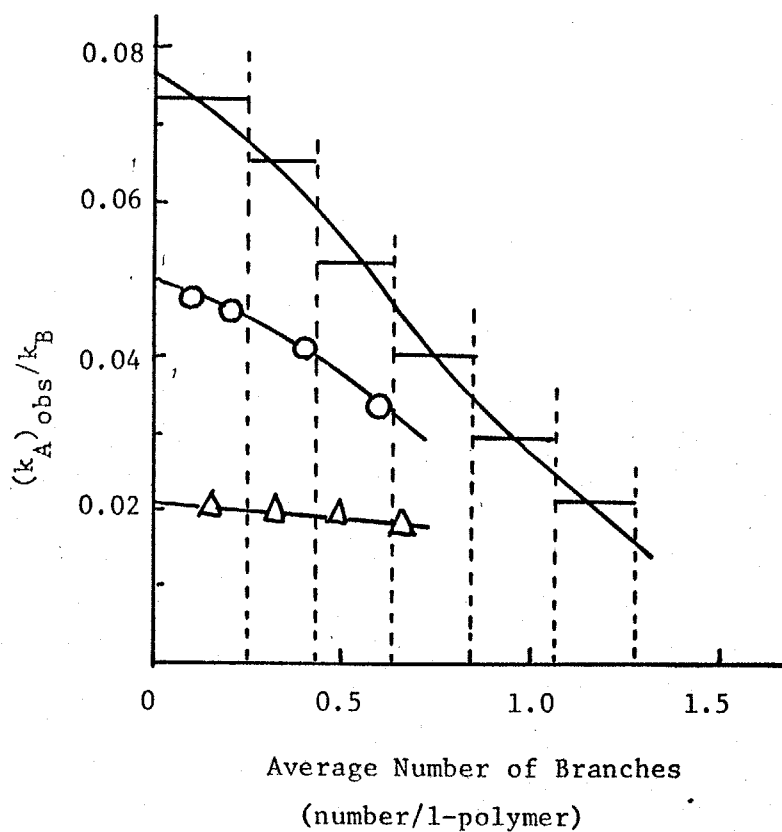


Fig 6.18 Relationship between  $(k_A)_{obs}/k_B$  and average number of branches: Run 8.

ここで各生成物階の反応速度定数比を Table 6.11 に示す。

Run 5 の反応は  $n-1$  キサンが 0% (Tカド非特異性) の場合であり、比較のため前記) Table 6.9 の結果を参照す。

Table 6.11 でわかるように、 $n=2$  段階、 $n=3$  段階にわたるにわたって、反応速度定数の低下ある場合は、貪汚性 ( $n-1$  キサン) 量が増加するほど著しくなっている。この結果は、6.4.) で特異性分子 DP によるを用いた場合と同じ傾向であり、異なる官能基間の反応でも同じ現象が得られる。

Table 6.11 Ratio of rate constant of reaction A and B:

$(k_A)_j/k_B$  (Solvent, THF - n-hexane)

Run	$(k_A)_0/k_B$	$(k_A)_1/k_B$	$(k_A)_2/k_B$
5	0.091	0.081	0.060
7	0.086	0.072	0.039
8	0.077	0.048	0.020

n-hexane volume (%): Run 5 (0), Run 7 (15), Run 8 (32).

#### 6.4.4. 生成物のキャラクタリゼーション

トランス重合体の濁度測定を Fig. 6.19 に示す。クロルメチル化ポリステレンの粘度は  $DP = 154$  (クロルメチル基 = 38/1 分子当り)、 $n$ -リビンスルフィドは  $DP = 282$  であり、粘度測定より求めた平均の重合度は 2.2 である。Fig. 6.19 でわかるように、特異性および特異性分子より非特異性分子のところに比較的高分子量の分布の狭いと考えられる生成物の濁度曲線を示す。また生成物の固有粘度は  $0.338 \text{ dl/g}$  で、元の固有粘度 ( $0.265 \text{ dl/g}$ ) より増加している。

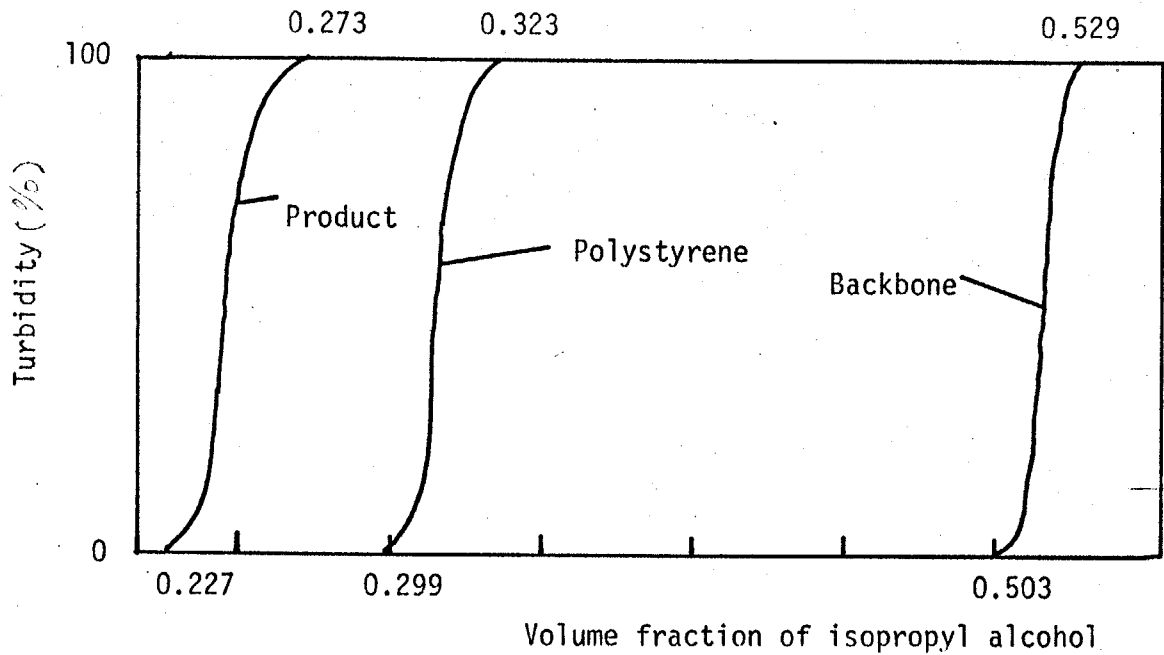


Fig 6.19 Turbidimetric titration in MEK - isopropyl alcohol system.

#### 6.4.7 $k_B$ の算出

イソ酪酸メチルと  $St \sim Li^+$  の反応速度定数 ( $k_E$ ) は測定した結果を Table 6.12 に示す。  $St \sim Li^+$  濃度の高い条件下では速度定数が低下している。このため、  $St \sim Li^+$  の濃度域での平均という意味合いから  $\bar{k}_E$  と表示した。

リビングポリマー濃度が減少するとともに  $\bar{k}_E$  が低下するのは、リビング末端のフリーイオンの割合が増大したためと考えられるので、クロマトグラフィーの生成反応の一連の実験では、ほぼ同様な  $St \sim Li^+$  の濃度条件下で行なった。本節の条件下では  $k_E$  は約  $0.15 \text{ (l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$  とする。  $k_B/k_E$  値は 230 であるので  $k_B$  は約  $35 \text{ (l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$  程度の値と推測される。 Table 6.9 の結果と考えると、クロルメチル化ポリスチレンと  $St \sim Li^+$  の反応速度は約  $4 \sim 1 \text{ (l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$  程度と考えられ、PMMA への反応はくさくさクロルメチル基への反応速度定数は約 10 倍速いこととなる。

Table 6.12 Reaction conditions and results of reactions of polystyryl anion with methyl isobutyrate (Solvent, THF; Reaction temp.,  $-78^{\circ}\text{C}$ )

No.	Polystyryl Anion <sup>a</sup> Concn. (mol/l) $\times 10^4$	Methyl isobutyrate Concn. (mol/l) $\times 10^4$	Reaction time(sec)	$\bar{k}_E$ ( $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )
E-1	6.21 ~ 2.70	110.5	511	0.151
E-2	8.31 ~ 5.76	82.3	256	0.143
E-3	11.6 ~ 7.92	122.1	373	0.128

<sup>a</sup> DP = 98

### § 6.5 まとめ

本章ではブロック共重合体の生成反応におけるそのみ及びその速度定数、 $k_{obs}$ 及び生成過程の逐次反応速度定数を算出した。PMMAと $\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$ の反応では (PMMA,  $M_w = 5.8 \times 10^4$ ;  $\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$ ,  $M_w = 5.3 \times 10^4$ ) 良溶媒 (THF),  $-78^{\circ}\text{C}$  で  $6 \times 10^{-1} l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  程度の値の速度定数をもちこたえられた。また混合溶媒系 (THF-メチルシクロヘキサン) ( $\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$ ,  $M_w = 2.0 \times 10^4$ ) では  $(9.0 \sim 5.0) \times 10^{-2} l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  と反応速度定数は低下した。各生成段階における反応速度定数の傾向は、反応溶媒がカリウムに対して食らなるにつれ、反応高分子の電荷密度が増加するにつれ、反応速度の低下は大きくなった。ブロック共重合体との反応で得られた結果とあわせて考えると、第1の序目、4序目の枝着入による速度定数は急激に低下することである。本章では反応の終期で反応

を考察した。反応は可逆反応の初期より遅れていることと見られる。このほか5年間の経緯によりかなり内へ誘入された反応自身の反応速度も遅れていることと見られている。つまり誘入された反応の重合度から大きくなり、かつ反応速度も急激に遅くなり、反応セグメントの周辺官能基の割合も増加していることと見られる。

一オ、用いた側鎖基の種類の違いによるヒドロキシル基との反応はエステル基との反応にくらべて、10倍程度遅いことと見られる。しかしながら、逐次反応速度定数の低下という点では同じ結果を得られる。

### 文献

D. H. Richards, Chemical Comm. 302 (1968)

## 第7章 反応拡散を伴うクラフト共重合体の合成反応

## §7-1 緒言

前章までで述べた如く結果は、概セグメントによる幹官能基の遮蔽という概念がほぼ妥当なものであるとの結論を述べた。もしこの結論が正しいならば、カッフリントによるクラフト共重合体の合成の際には、多量に少な量の遮蔽という現象は避けられるべきであり、この方法では多量に合成は困難であるとは不可能に近いという結果を招く。

ここで、もし遮蔽という障壁をとり超えることと仮定すれば、この反応進行の停止という現象は消失するべきである。

North<sup>1)</sup> はラジカル重合の停止反応に於いてポリマーの拡散過程が反応の停止になる場合の理論的取り扱いを行っており、この仮定でポリマーが高濃度の場合、モノマー共存下ではポリマーは通常の拡散運動に加えてモノマーの付加重合による効果も加味され、拡散定数はモノマーの存在しない反応系に比べて大きくなることを示した。この考えは液体論で取り扱われている拡散の種々なモデル、つまり跳躍拡散と反応による活性点の階層と対応させるものであり、実際的にもこの対応はほぼ妥当なものと認められている（ラジカル重合に於いて、=分子停止の速度定数の方が長速度定数よりもポリマー濃度によってはるかに影響され鎖状性末端の拡散は實際上ほとんど連鎖生長によって行われると考えられていること）。

この反応拡散という実験的立場を以て、ポリマー濃度の異常に高い反応系に於いてあると考えられる多量にクラフト共重合体一本幹官能基間の反応の困難さは除去されるのではないかと考えられる。

本章のオの目的は反応拡散という手段を用いて妥当に反応進行の停

止を緩和でき、さらに芳香族数を増加させることとできると検討あることであり、かつの目的はオクサンと系列の観念なる施設という概念を正しく検討あることにある。

本章に於ける実験取り扱いは、オクサンにおけるカップリング反応系にステレンモノマー添加を介する。比較のためのものである。すなわち、幹高分子クロルメチル化ポリステレン、乾高分子に  $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$  を用いた溶媒、THF、反応温度  $-78^\circ\text{C}$  でステレン共存下でカップリング反応を行った。反応は  $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$  の濃度変化を直接光計測定して追跡した。

## 5.2.2 実験

### 5.2.1 試料の調製

クロルメチル化ポリステレン ( $\bar{P}_n = 3.92 \times 10^4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  基 = およそ1/1-幹高分子当り) を  $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$  の調製はオクサンと同じ方法で行った。ステレンは純度の高いものを必ずとあるため、トリフェニルメチルナトリウムで完全に精製したものを用いた。ナトリウムナフタレン (開格剤効率 = 1) で重合し、反応濃度及び花めらめる分子量と重合したポリステレンの固有粘度より花めら  $\bar{P}_w$  がよく一致したことを確認し、100%であることを確認した。

### 5.2.2 反応装置および測定

反応装置を Fig. 7-1 に示した。反応装置はオクサンで行ったものと基本的に同一である。要するものは幹高分子、ステレンモノマー共存下中に  $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$  溶液をききぐ点だけである。測定は  $346\text{ nm}$  で  $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$  の経路変化を追跡した。詳細についてはオクサンに記した。

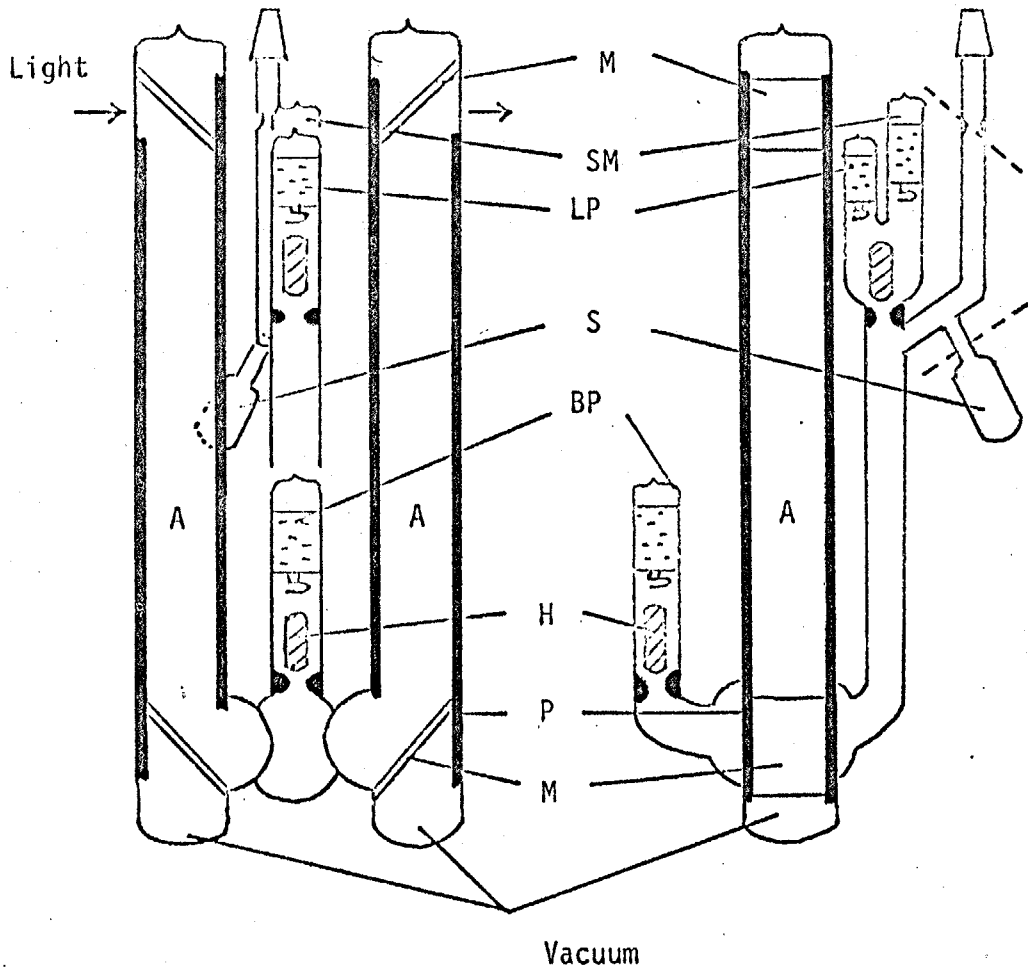


Fig 7.1 Reaction apparatus to measure the changes of the concentration of polystyryl anion: LP, solution of polystyryl anion; BP, solution of backbone polymer; SM, solution of styrene; H, magnet coated with glass; M, mirror; P, tube plated with chromium; S, flask.

### 多岐の反応条件とその観察

#### 7.3.1 反応拡散を伴うクローブ共重合体生成反応におけるモノマー濃度の影響

オキシランの生成は、生成したクローブ共重合体の数平均分子量を求め、平均の枝数と、当量測定より求めた枝数とほぼ一致し、クロロメチル基と  $\text{SO}_3^- \text{K}^+$  の反応は定量的に進行することに確認された。そのためにステレン共存下での反応系で得られるクローブ共重合

枝数も当分測定する必要があるが、 $\sum n_i \times i^2$  の量で表わされるべきである。

スチレンモノマー濃度を変化させた場合の  $\sum n_i \times i^2$  の経時変化を図 7.2 に示す ( $C_{j-1}, C_{j-2}, C_{j-3}$  および  $C_{j-4}$ )。各反応の条件および反応終了時に当分測定するべき高次分子(分子当りのグラフト)の平均の枝数を Table 7.1 に示す。

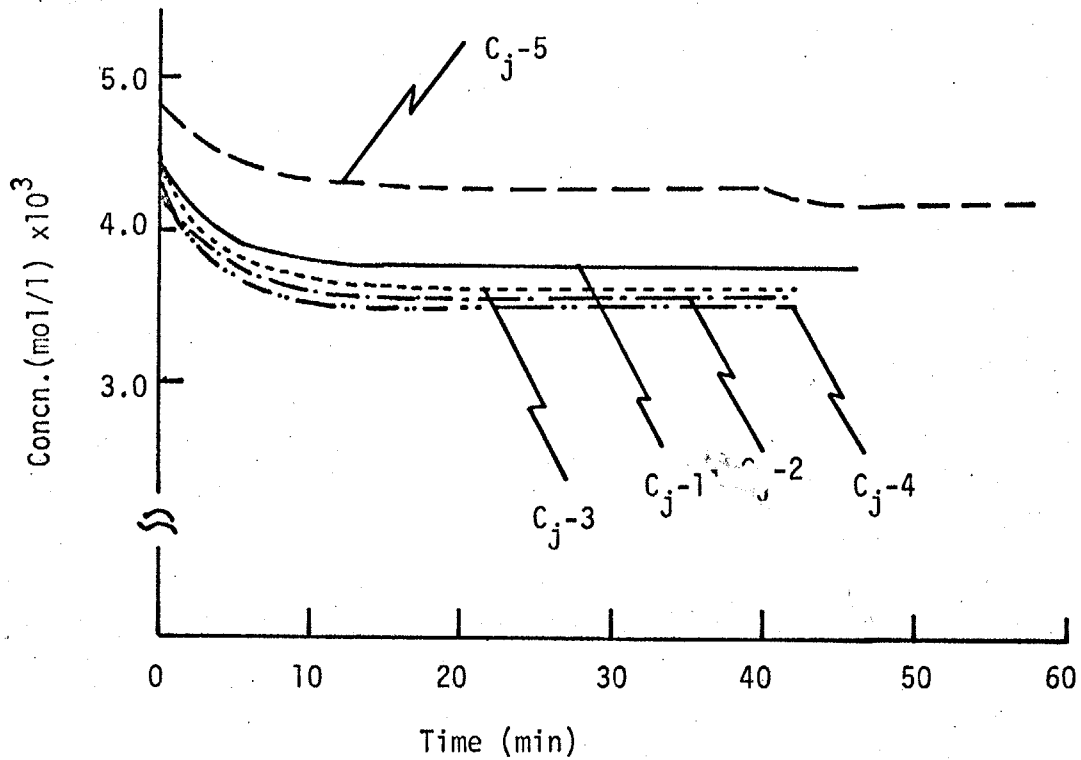


Fig 7.2 Changes in the concentration of polystyryl anion with reaction time, changing the concentration of styrene:  
 Chloromethylated polystyrene;  $M_n = 3.92 \times 10^4$  ( $C_{j-1} \sim C_{j-5}$ )  
 Polystyryl anion;  $M_w = 4.82 \times 10^4$  ( $C_{j-1} \sim C_{j-5}$ )  
 Styrene: initial concentration (mol/l)  
 $C_{j-1}$  ( 0 ),  $C_{j-2}$  (0.382),  $C_{j-3}$  (0.620),  $C_{j-4}$  (0.890),  
 $C_{j-5}$  (0.310 and 0.296 after 40 min).

chloromethylated polystyrene in the presence of styrene (Solvent, THF;

Reaction temp., -78°C)

No.	Polystyryl Anion		Coupling Agent Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Styrene (mol/l)	Grafting Points (number per backbone polymer molecule)	Polystyryl Anion <sup>c</sup> in Final State Concn. (mol/l) $\times 10^3$
	$M_w \times 10^{-4}$ a	Concn. (mol/l) $\times 10^3$				
C <sub>j</sub> -1		4.352	6.446	0	7.5	3.783
C <sub>j</sub> -2		4.202	6.283	0.382	8.9	3.544
C <sub>j</sub> -3	4.82	4.289	6.334	0.620	9.4	3.589
C <sub>j</sub> -4		4.264	6.093	0.890	10.5	3.511
C <sub>j</sub> -5		4.805	5.368	0.310	8.2	4.287
C <sub>j</sub> -6	2.05	4.377	6.201	0.296 <sup>d</sup>	9.1	4.230
C <sub>j</sub> -7	7.69	4.300	6.082	0.264	11.0 (10.2) <sup>e</sup>	3.575
				0.932	9.2 (5.9) <sup>e</sup>	3.642

<sup>a</sup> By viscometric measurements.

<sup>b</sup>  $M_n = 3.92 \times 10^4$  (by osmotic measurements)

<sup>c</sup> By photometrical measurements.

<sup>d</sup> Initial concentration of styrene after 40 min.

<sup>e</sup> Grafting points in the absence of styrene (Table 5.4 (C-1 and C-5)).

これらの結果は次のようになる。  $C_{j-1}$  はモノマーが存在しない場合の  
 カップリング反応で  $C_{j-2}$ ,  $C_{j-3}$ ,  $C_{j-4}$  とモノマー添加量が増加する  
 につれ、幹高分子) 当たりの導入された平均の枝数は増加し、反応は  
 20分以内にほとんど停止している。これは重合によりステレンモノ  
 マーが消費されるためで、Fig. 7-2 の  $C_{j-5}$  の反応でめぐるように、反応  
 を停止した後 (40分後) に再びステレンを添加するとカップリングは  
 再び進行することになる。このときの反応系は Table 7) に一  
 括して示す。  $C_{j-5}$  の反応において最初に停止した反応系 (導入さ  
 れた平均の枝数, p. 2 頁) に再びステレンを添加すると枝数は 9.1 倍  
 と増加し、再び反応を停止する現象がみられる。このことから、モノ  
 マーが常に反応系に存在する状態では、カップリング反応は進行するも  
 のと考えられる。一方、反応の初期ではステレン添加量が多いほど、  
 反応速度も遅くなる (Fig. 7-2  $C_{j-1} \sim C_{j-4}$ )。

これらの現象は次のように推論することができる。トランス) 枝  
 の周囲のセグメント密度が高くなるためカップリングが起こりにくくな  
 り、反応の進行を停止しても、その際にモノマーが存在するならば、リビ  
 ン末端は生長反応によりその拡散運動の範囲を増加し、幹高分子の側  
 鎖官能基に接近するため導入された枝数は増加すると考えられる。

次に左記のリビンス末) リア-の分子量を変化させて、モノマーが分  
 下で同様の反応を進行させる ( $C_{j-6}$  および  $C_{j-7}$ )。リビンス末) の  
 濃度変化を Fig. 7-3 に、及び反応系と結果を Table 7) に示す。  
 Table 7-1 で導入された平均の枝数の値は  $C_{j-6}$   
 ,  $C_{j-7}$  においてステレンが存在しない場合の導入枝数を示す  
 ので前章の Table 5.4 にも引用する。これらの結果からリビンス  
 末) リア-の分子量の大きさによるが、ステレンが存在する場合は導入枝数

は増加することになる。また  $C_{j-4}$  と  $C_{j-7}$  の反応を比較する。ここで用いた幹高がほぼ同じで、添加剤ステレン初濃度もほぼ等しい。反応速度定数とポリビニルアルコールの分子量が  $C_{j-7}$  の方が大きい。幹および枝となるリビングポリマーの初濃度もほぼ等しいにもかかわらず、 $C_{j-7}$  の反応停止後の平均収率は  $C_{j-4}$  に比べて小さいことである。反応の初速度は反応拡散ともなるグラフを生成反応に於いても存在することになる。

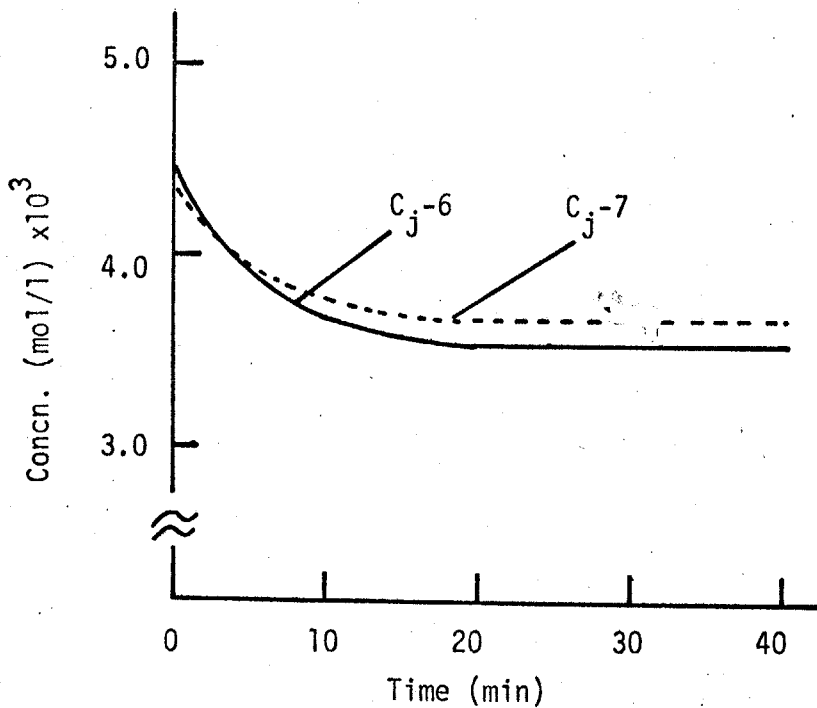


Fig 7.3 Changes in the concentration of polystyryl anion with reaction time:  $C_{j-6}$  and  $C_{j-7}$ .

Chloromethylated polystyrene;  $M_n = 3.92 \times 10^4$  ( $C_{j-6}$  and  $C_{j-7}$ )

Polystyryl anion;  $M_w = 2.05 \times 10^4$  ( $C_{j-6}$ ),  $M_w = 7.69 \times 10^4$  ( $C_{j-7}$ )

Styrene: initial concentration (mol/l)

$C_{j-6}$  (0.264),  $C_{j-7}$  (0.932)

### 7.3.2 遮蔽についての考察

本章で得られた結果およびオラ章の結果を併せて考えるに次のように  
 説明できる。

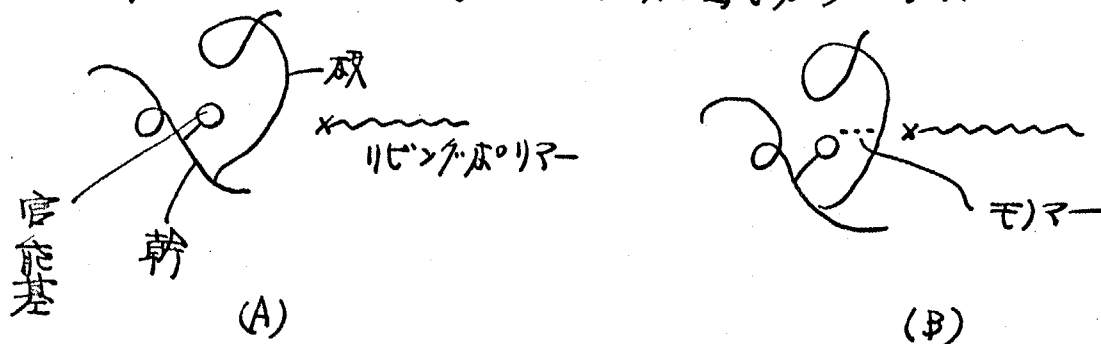
1. モノマーの存在しない反応系では、反応の進行を停止する遮蔽の現象がある。しかし、この系にモノマーを添加すれば、反応は進行し導入された平均の枝数が増加した。
2. モノマーの存在しない反応系では、枝高分布の分布量も遮蔽に著しい影響を与えられ、モノマー添加により遮蔽の効果は弱められる。
3. モノマー添加の反応系における導入枝数は、反応温度上昇による増加の平均数よりほかに増加した。

3. に関する反応温度の上昇の効果はオラ章で推論したように分子重心の統計的分布の特性を認められずない。1, 2. におけるモノマー添加による反応枝数は幹高分布のミクロストラウニング運動(回転, 振動)を増加させるわけではなく、枝高分布のみの運動範囲(単位時間当りの)を増加させるわけでは、枝数の統計モデルであり、ある程度限定された場所の中へ、分子とどこに近づいていても、このとどめをあげずく破ることは可能である。

以上の諸点を考えると、遮蔽は官能基周辺にセグメントが密にあることによると考えられオラ章の論議が妥当であることとされる。官能基同士の近づくために官能基の隣に接しているポリマー分子の接近は必ずしもである。このポリマー分子の接近は統計的には非零に小さな確率でしか起こらないと考えられる。遮蔽とは官能基の隣に接しているポリマー中の他のセグメントが官能基同士の接近を阻止し、高分子-高分子間の反応には必ずこのような効果があるであろうと

推察される。

なお、高分子間反応におけるホリマー鎖による阻止効果はホリマーセグメント-官能基間の距離がそれほど小さくなくても（つまり低分子の最隣接分子程度に小さくなくとも、と離れた状態でも）及ぼすまいといえる。なぜなら反応拡散による反応速度の増大という点から考えると、通常は、モノマー鎖長程度よりも、と大きな距離はその効果を発揮しているといえる。つまり次の図であらうに



(A) のようにセグメントで官能基が遮蔽されていても、(B) のようにその間にモノマーが存在すれば官能基とのカップリングが起る。ステレンのアニオン重合における全長平均の感度定数を  $k_p = 10^2 \sim 10^3$  (l. mol<sup>-1</sup>. sec<sup>-1</sup>) 程度であるから、当実験の条件下では鎖全長による反応の拡散は単位時間当たり  $30 \sim 90 \text{ \AA}$  程度と推察される。

## § 7. 4 おおめ.

本章ではクナフト共重合体の生成及び下にモノマー添加あることにより、及び拡散の効果を加味してオラザンで述べた拡散及び進行の停止が認められます。さらに枝数を増加させることかできるの及、またオラザンとほ別の観点から遮障の概念を正しいと仮定した。その結果.

1. モノマー濃度の増加とともに、遮障の効果は弱められ、導入された平均の枝数も増加する。

2. 枝数が増加するほどより影響を受けず遮障の現象は、モノマー添加によりその効果は少なくなる。

これらの結果から、及び拡散によりクナフト共重合体の枝数を増やすことか可能であることか認められた。また及び拡散の概念から、遮障は官能基の周辺に官能基が属している枝セグメントが密にあることか、本章の結果より明らかであることかできます。

## 文 献

1) A. M. North, "Progress in High Polymers" A Heywood Book, London (1968) p95

第8章 クラフト至成過程のモデル表現法の試み  
 および至成体の構造の推定

§ 8.1 緒言

前章までで導かれた結果から、カッソリンクによるクラフト共重合体至成における各反応段階のイメージをまとめてみる。オ2章およびオ3章の結果から、1分子の至成過程で分子の形態および排除体積の効果(分子間)がクラフト点位置に影響することを示した。図8.1は幹筋分子の溶液中での形態を变化させた場合の模式図を示したもので、(a)のような溶媒系へ移行するとポリマー分子の収縮を全し、分子中心及び幹筋は折り曲がるようになって、つまり中心及び末端は移るようになってリビングポリマーと反応しやすくなる。また重合体は増加すると、分子間の排除体積のため、この高分子間の重心距離は大きくなり、上で述べたのと同じ傾向を示す。このため、溶液中クラフト点の位置は、縮小した分子を示した(図8.2)。

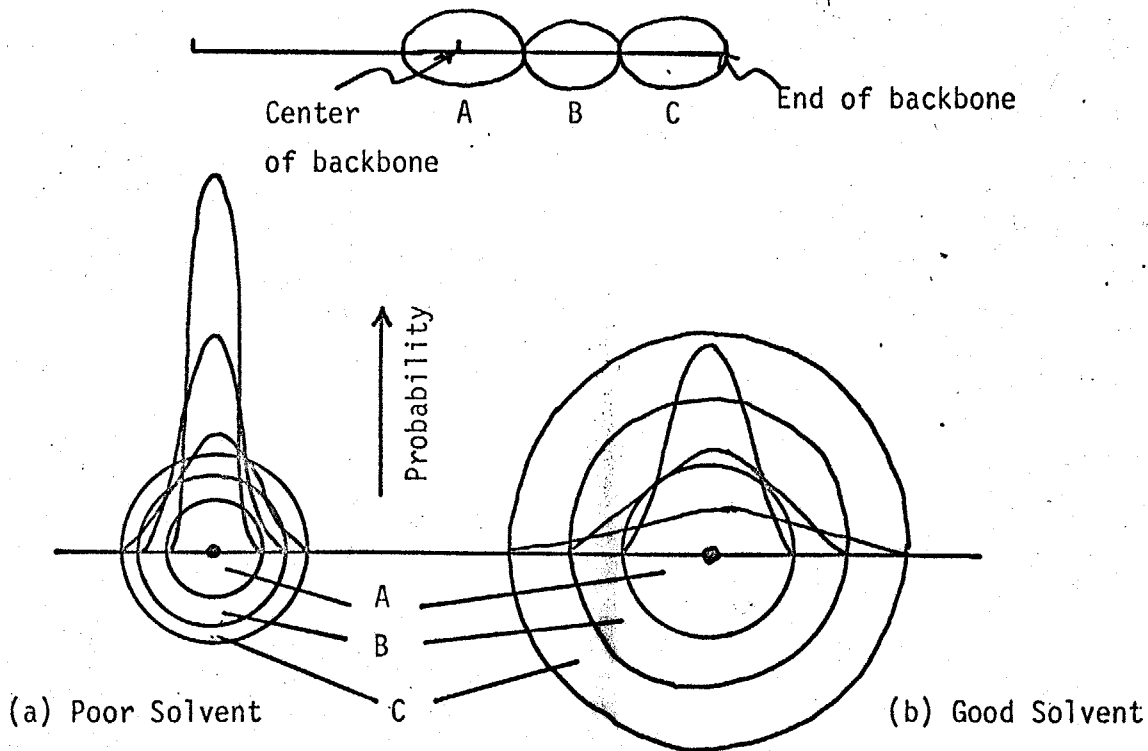


Fig 8.1 Conformation of backbone in solution.

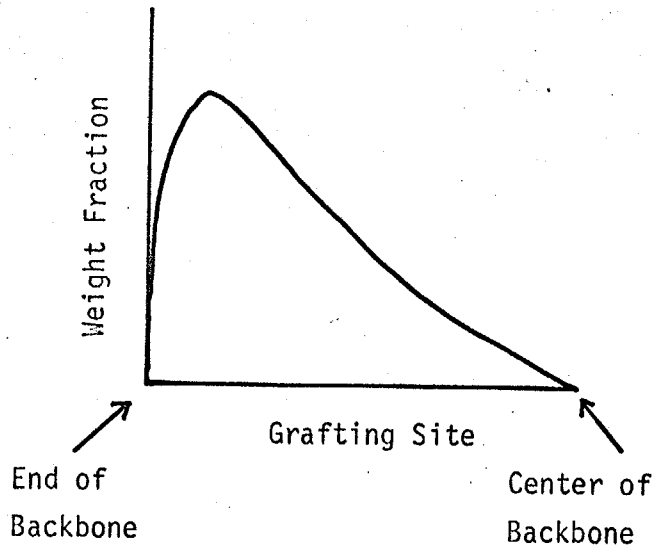


Fig 8.2 Distribution of grafting sites of 1-branched graft copolymer.

オキ章の結果より、2番目の枝は幹高分子の他方の末端に結合して ABA型ブロック共重合体に近い構造のポリマーが多く得られること became である。この主原因は、分子の重心を中心として着せると、幹分子を中心として着せると対称的な位置のセグメントの配位確率は等しいことである。1分岐体生成過程と同じものである。

次に、オキ章で多分岐グラフト共重合体の生成には、遮蔽の影響が 存在するらしいことを検出した。オキ章で4分岐体生成段階まで の反応程度定数を求めた結果、3番目および4番目の枝が挿入される 段階より反応程度の低下が著しいことと判明し、遮蔽は反応の初期 から初期より遅く起きていることを明らかにした。

以上の結論より遮蔽とは反応の進行に伴って生じるものと 考えられることである。ポリグラフトノリ酸による反応の官能基の 被覆の度合であって、反応培地および反応程度による挿入反応の差

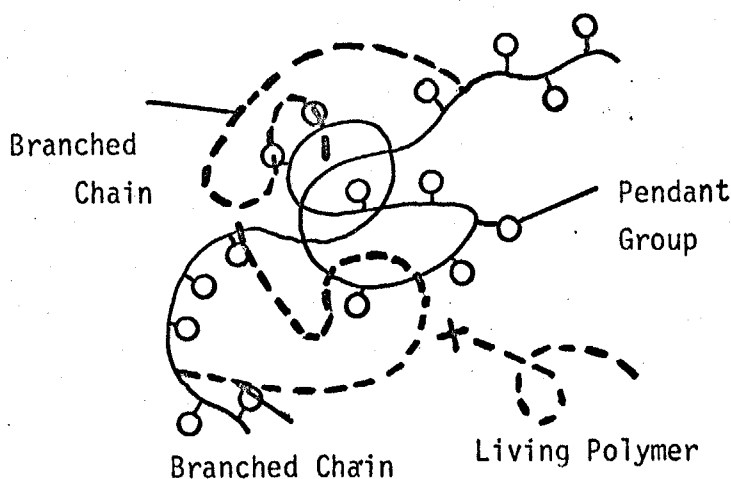


Fig 8.3 Formation of multi-branched graft copolymer

は以下に挿入された枝の大きさによって起こされる官能基同士の近接の場所の差であるといえる。このことは、懸架枝のセグメント密度で考慮しうる可能性があることを示唆している。

本章では、これまで扱ってきたカッパリンク反応の多分岐挿入に対するある秩序のあるモデル (Markovian) を考え、各生成段階における側鎖官能基のセグメント密度により、その反応段階のある鎖分枝上の位置の反応確率を求め、かつ全生成の反応速度定数の値下の値合いを計算し、オ6章で求めた実験的結論と比較 (各々反応速度定数:  $k_0, k_1, k_2, \dots$  は固有値であり、Markov過程による取り扱いは必ずしも成り立たない場合の観測値と対応あることが可能である) を検討する。

この秩序のあるモデルを組むに当たって、オ1章目の反応、つまり1分岐ありの生成段階における鎖分枝上での反応の位置を知ることは必ずしも必要となる。オ2章の結論としては一般的にいって反応点は鎖分枝の末端に寄りやくなる。この傾向は溶媒を食に取るほど顕著になるとの結果を得ている。以後の多分岐体生成のモデルを組むにあたっては簡

便宜のため、オリ段階の反応点を幹部分の末端に固定して考えよう。  
この簡便化によって現象の本質的側面をささげられることばかりは考えられる。

本章での取り扱いは、単に定量的な現象の説明をするという意図のみによって行なうのではなく、他に定量的取り扱いはによって得られる結果もさほどのような構造のものも生成しやすく、また生成しにくい仮定しようとする意図も含んでいる。

もしこの取り扱いはと定量的取り扱いはの比較において、Markov過程による反応進行の傾向に一致するという結果を得られるならば、生成物の各時点におけるおおよその構造を推定することは可能であると考えられる。

## 8.2 数式的モデルと鎖分布の統計的取り扱い

### 8.2.1 概要

本章で扱うモデルにおける反応の概念と数式化にともなう仮定を Fig 8.1 の1分岐構造で説明する。重合体の幹部分上のj番目のセグメントにj番目のセグメント数を加えて仮定し、任意のi番目のセグメントに素体積  $a$  と考え、枝の末端と

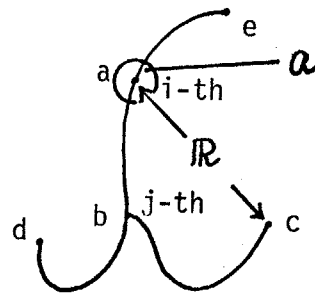


Fig 8.4 Model of a 1-branched graft copolymer.

i番目セグメントの距離を  $R$  とする。素体積  $a$  のまわりには存在する不活性な枝セグメント鎖の総和 ( $R=0$  の状態) を遮蔽の概念

とある。(Fig 8.1)においてB~C間の距離は $\tau$ に等しいと仮定する) 他に許容される際の設定として

- 1) 高分子の各セグメント間距離は Gauss 分布をいている。
- 2) 高分子の各セグメントの運動量, 位置の空間分布は平衡状態にある(平衡状態にある時間の長さより短いもののみでの取り扱える)
- 3) 各セグメント間距離は単純マルコフ過程に従う。

### 8.2.2 分岐高分子のセグメント密度

Fig 8.1) において,  $i$  番目セグメント上の素体積  $Q$  の中の枝セグメントの体積分率  $\nu_{ij}$  は次のようにならなければならない。

$$\nu_{ij}(\mathbf{r}, j) = \nu_i(\mathbf{r}, j) \cdot \nu \cdot Q \quad (8.1)$$

ここで,  $\nu_i$  は単体積セグメント当りの素体積,  $\nu_i(\mathbf{r}, j)$  は  $i$  分岐点のセグメント密度を表わす。  $\nu_i(\mathbf{r}, j)$  は 8.2.1 で述べた距離の設定に従って次のようになる。

$$\nu_i(\mathbf{r}, j) = \sum_{x=j-i}^{j-i} W(0) \quad (8.2)$$

ここで  $W(0)$  はゼロ距離確率を表わす。\*

一般に  $n$  本の枝をもつ分岐点集合を  $n$  とし, 全体の  $i$  番目セグメント上素体積  $Q$  を考え, この  $Q$  の中の枝セグメントの体積分率を  $\nu_{ij}(\mathbf{r}, j)$  で表わすと,  $(n+1)$  本目の枝を次に素体積  $Q$  に入ると仮定する割合  $\nu_{ij}(\mathbf{r}, j)$  は次のようになる。

$$n\nu_{ij}(\mathbf{r}, j) = Q - \nu_{ij}(\mathbf{r}, j) \quad (8.3)$$

\* 8.2.1 の設定 1) の Gauss 分布は次式で表わされる。

$$W_{ij}(R) = \left(\frac{\beta_{ij}^2}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\beta_{ij}^2 R^2) \quad (8.4)$$

ここで  $\beta_{ij}^2 = \frac{\sigma^2}{2(j-i)b^2}$  ( $b$ : セグメント長さ)

$R$ :  $i$  番目セグメントと  $j$  番目セグメント間の距離  
ゼロ距離確率  $W(0)$  とは (8.4) 式で  $R=0$  の状態をいう。

〔1 次元体のセグメント密度〕

1 次元体のセグメント密度  $\rho_1(i, j)$  は (8.2) 式で与えられ、かつ (8.1) 式および (8.3) 式との関係がある。Fig 8.4 において長さ  $Q$  の座標軸にとると、2 次元の図に入り、またある割合  $\rho_1$  は次のように計算される (両方は長さ  $Q$  の中に才 1 のセグメントが入ってはいない方を表わす)。

$$\rho_1(i, j) = Q \cdot \left[ 1 - 2 \left(\frac{\sigma}{2\pi b^2}\right)^{1/2} \nu \cdot \left\{ |j-i|^{-1/2} - (p+i)^{-1/2} \right\} \right] \quad (8.5)$$

ここで (8.5) 式が与える物理的意味を表わす。

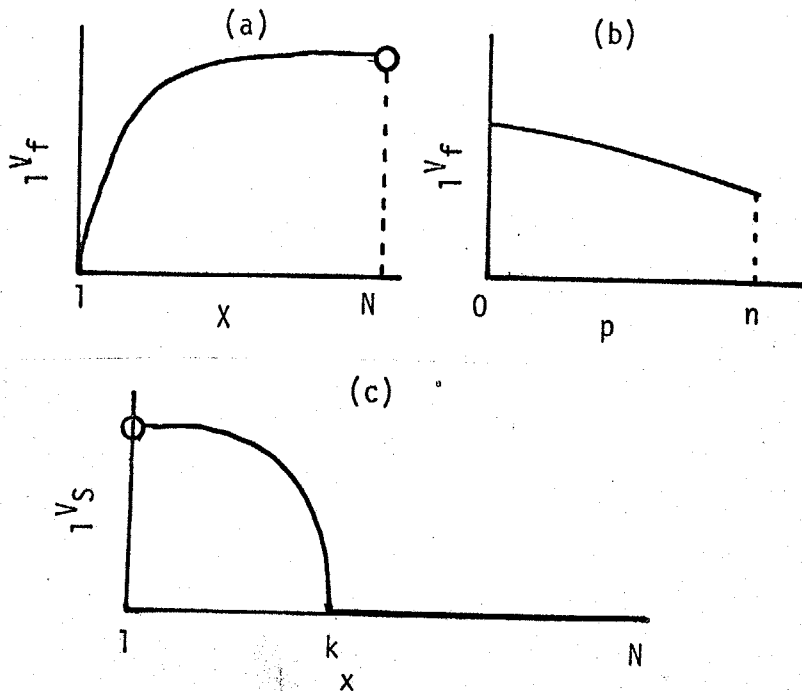


Fig 8.5 Physical meaning by eq(8.5): (a),  $p=\text{const}$ ;  
(b),  $X=\text{const}$ ; (c)  $N \gg p$ .

Fig 8.5 (a) は (8.5) 式において枝重合度  $P$  は一定と仮定する。) 分岐点からある距離  $|j-l|$  における 2 番目の枝の反応確率  $W_j$  は一定のもので、) 分岐点から離れた番号セグメントほど次の枝が縮小してゆき、) 分岐点から離れたある距離  $|j-l|$  におけるセグメントの長さは小さくなることとなる (Fig 8.5 (b))。また枝の重合度:  $N$  は枝のセグメント数:  $P$  よりも非等しい場合、) 分岐点より離れた枝は長さ  $1$  及び  $2$  と仮定する。それ以降については全然考慮されないこととなる (Fig 8.5 (c))。

〔2分岐枝のセグメント長さ〕

この場合も) 分岐点と同様の取り扱いは可能である。任意の  $i$  番目セグメントに 2 番目の枝 (セグメント数:  $P_j$ ) が縮小してゆき一定である (Fig 8.6)。  $i$  番目のセグメント  $a$  に座標軸をとると、3 番目の枝は長さ  $a$  に入って反応する割合  $W_j$  は次のように表される。

$$W_j(i, j, k) = a \cdot \left( 1 - \nu \left\{ \sum_{l=1}^{p+j} W(0) + \sum_{l=1}^{p+k} W(0) \right\} \right) \quad (8.6a)$$

これを計算すると

$$W_j = a \cdot \left( 1 - 2 \left( \frac{\nu}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \left\{ |j-l|^{-1/2} + |k-l|^{-1/2} - (p+j)^{-1/2} - (p+k)^{-1/2} \right\} \right) \quad (8.6b)$$

ここで  $X = |j-l|$ ,  $Y = |k-l|$

とすると,  $X + Y = 2 \sim N$

( $N$ : 鎖高分子の重合度) の範囲

をとりうる。(8.6b) の物理的意味をわかりやすくする

ため。その

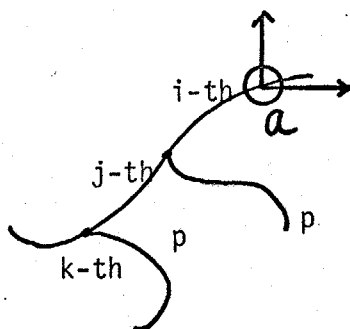


Fig 8.6 Model of 2-branched graft copolymer

枝のフラウト位置  $j$  が  $i$  番目と幹分枝の両方に固定してある。  
 この場合の仮定を  $(8.6b)$  式は次のように概念的に考えられる  
 (Fig 8.7)。この場合の枝は幹の中心に近い位置にフラウトされる。

〔多分岐体のセグメント  
 長さ〕

これまでに見てきた結果を一般の多分岐フラウト体に拡張すると、セグメント長さ関数には加算性成立し、式を求める (Fig 8.8 にその模式図がある)。

$j_k$  は  $k$  番目にフラウトされた枝 ( $k=1 \sim n$ ) を表し、全体の  $i$  番目セグメントに添字  $a$  を与え、これを座標軸にとる。

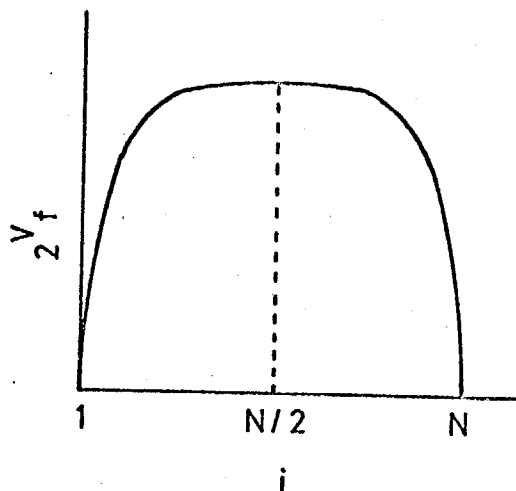


Fig 8.7 Physical meaning given by eq(8.6 b)

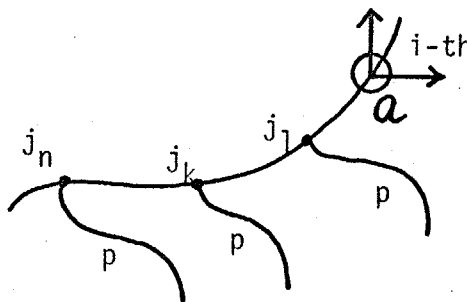


Fig 8.8 Model of multi-branched graft copolymer.

$$nV_f(i, j_n) = a \cdot \left[ 1 - 2 \left( \frac{\partial}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \left\{ \sum_{k=1}^n |j_k - i|^{-1/2} - \sum_{k=1}^n (p + j_k)^{-1/2} \right\} \right] \quad (8.7)$$

$$nV_s(i, j_n) = a \cdot \left[ 2 \left( \frac{\partial}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \left\{ \sum_{k=1}^n |j_k - i|^{-1/2} - \sum_{k=1}^n (p + j_k)^{-1/2} \right\} \right] \quad (8.8)$$

この一般式は、3つの枝の位置を固定した場合の、3分岐点の電圧について説明する。これまでの結果から、3分岐点を最も始めの中点と考える場合の位置  $j_1, j_{N/2}, j_N$  を枝を固定して考えると、

$$\begin{aligned} & \sigma V_f(i, j_1, j_{N/2}, j_N) \\ &= a \cdot \left[ 1 - 2 \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \left\{ |j_1 - i|^{-1/2} + |j_{N/2} - i|^{-1/2} + |j_N - i|^{-1/2} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - (p + j_1)^{-1/2} - (p + j_{N/2})^{-1/2} - (p + j_N)^{-1/2} \right\} \right] \quad (8.9) \end{aligned}$$

となる。 (8.9) の概観図を示すと図 8.9 になる。特重合度  $N$  を 500 とし、枝セグメント数を (a) で  $p=200$  (b) で  $p=400$  とする。このように、 $N/4$  から  $3N/4$  の位置に4分岐の枝が多くなる傾向があることがわかる。枝の重合度を短くした場合の電圧は、枝の重合度も小さくなる。

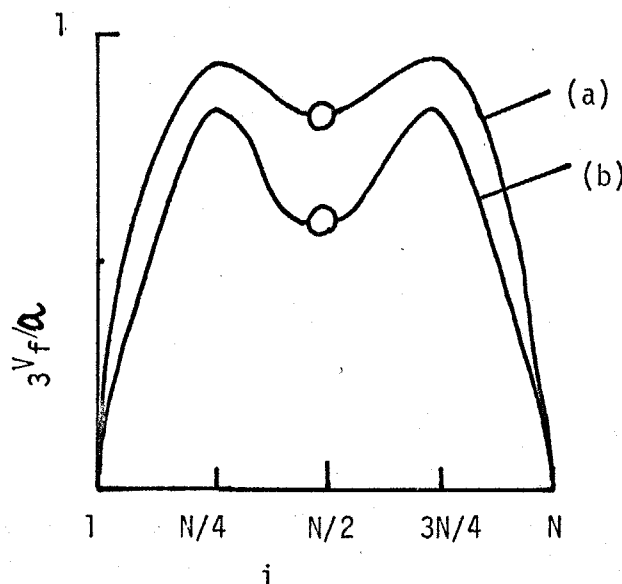


Fig 8.9 Physical meaning by eq(8.9):  $N=500$

(a),  $p=200$ ; (b),  $p=400$ .

次に第5章で、反応進行の停止ある状態を述べたが、これは第4章で述べた結果の説明である。多分岐体のセグメント数変で求めた式： $(8.8)$ 式で表わす。仮に、質量割合  $N=100$ 、反応割合  $p=600$  とし、枝が等間隔に分布するものと仮定する。この仮定において、 $(8.8)$ 式を解くと、 $i=10$  で  $n_{10}=0.78$  ;  $i=5$  で  $n_{10}=0.95$  となり、枝の分岐点及びセグメント数は5~10程度の範囲に位置する残存鎖官能基は枝セグメントによりほとんど遮蔽されていることとなる。枝の分岐点間隔がセグメント数に17.5倍であることと考慮すれば、ほとんど反応は進行しない状態に近いと考えられる。ここで枝の数がもう少し増えたとする(7~8倍)、 $n_{10}=1$  となり反応停止の状態となる。

8.2.3 全岐鎖内における反応確率

前節で述べた結果は分岐鎖分枝の枝の位置を固定して、枝セグメントと系全体とに入っている割合(訂正)であるので、第6章で述べた通り反応停止数  $k_0, k_1, k_2, \dots$  と対応して考えられる。i番目のセグメント分布を考慮して次の枝分岐数  $Q$  に入ると反応する確率を定める必要がある。

一般に  $iP_n$  と、n段階目の系分岐  $Q$  における反応確率と定義する。

さて、 $iP_n$  は、第2章のGPCの枝分岐のピークから求めた位置を仮定すると仮定される。

$$iP_n = k_0 \cdot Q \tag{8.10}$$

次に  $(8.5)$ 式で求めた  $iP_n$  は2番目の枝セグメントと系分岐  $Q$  に入ると反応する確率を仮定する。  $P_2$  は次式で与えられる。

$$iP_2 = k_0 \mathcal{N}_f(\omega, j) \\ = k_0 a \left\{ 1 - 2 \left( \frac{\beta}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \left[ \nu \{ j - i \}^{-1/2} - (p + j)^{-1/2} \right] \right\} \quad (8.11)$$

また  $iP_3$  については、単純 Markov 過程の遷移確率を求めるときと同様に扱えると思われる。ここで 1 分岐体の枝の位置を本節で固定する。2 分岐体下より遷移される割合  $\alpha$  は、 $\alpha \mathcal{N}_f(\omega) \int_{(i)} \mathcal{N}_s(\omega, j) di$  と書ける。すなわち

$$iP_3 = k_0 \mathcal{N}_f(\omega, j) \\ = k_0 a \left\{ 1 - \left( \alpha \cdot \mathcal{N}_f(\omega) \int_{(i)} \mathcal{N}_s(\omega, j) di + \mathcal{N}_s(\omega, j) \right) \right\} \quad (8.12a)$$

ここで  $\alpha$  は規格化係数、 $\mathcal{N}_s(\omega, j)$  は  $j$  番目のセグメントに枝をもち、分岐体の遷移確率を表している。(8.6b) 式で求めた  $\alpha$  は、2 分岐体の枝の位置  $j$ 、 $i$  を固定して求めた値である。また、 $\alpha \cdot \mathcal{N}_f(\omega) \int_{(i)} \mathcal{N}_s(\omega, j) di$  は各セグメントにある分岐体の枝セグメント位置の分布を考慮して求むべき項として、ほぼ同じ形式をとる。分岐体過程を厳密に  $\alpha$  として表現できるため、(8.12a) 式の形式を踏まねばならない。(8.12a) 式を解くと

$$iP_3 = k_0 a \left\{ 1 - 2 \left( \frac{\beta}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \left[ \nu \{ (N - i)^{1/2} - (i - j)^{1/2} \right] - (p + j)^{-1/2} \right\} - \mathcal{N}_s(\omega, j) \quad (8.12b)$$

なり、これは (8.12a) 式の  $4 \left( \frac{\beta}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \nu^2 \{ \dots \}$  項を省略したものである。ここで規格化係数  $\alpha = 1/a(N - i)$  とおける。

同様の考え方で  $iP_4$  も求めることができる。(8.12b) 式の  $\alpha = \nu \times \mathcal{N}_f(\omega) \int_{(i)} \mathcal{N}_s(\omega, j) di$  と  $\mathcal{N}_s'(\omega, j)$  とおけば

$$iP_4 = k_0 a \left\{ 1 - \left( \nu \cdot \mathcal{N}_f(\omega) \int_{(i)} \mathcal{N}_s'(\omega, j) di + \mathcal{N}_s'(\omega) + \mathcal{N}_s(\omega) \right) \right\} \quad (8.13)$$

②: 超格子数

$iP_2$  以下もこのように適格確率と何れ扱ない方がよい。

### 8.3 結果およびその考察

#### 8.3.1 トラフト過程の及座確率

8.2.3で理論的に計算した及座確率とオ6章で求めた逐次及座遷移定数とを比較する。オ6章の及座系序下での各生成段階の及座確率を計算する。

6.3.1のPHMAと $St \sim k^0$ との混合溶液中、 $-70^\circ C$ 下でのカッソリンク及座 (Run 2) について検討する。及座に用いるPHMA:  $M_w = 6.8 \times 10^4$ ,  $St \sim k^0$ :  $M_w = 2.0 \times 10^4$  であるから、本章で採用した記号で書けば、 $N = 180$ ,  $p = 192$  となる。オ2章の結果から、1分及座の及座位置をほぼ本座とする ( $\beta = 1$ ) と固定することと可能である。この(8.10)式で与えられた  $iP_1$  を考慮すると

$$iP_1 = k_0 a \quad (8.14)$$

となり、 $k_0 = 9.2 \times 10^{-2}$  ( $l. mol^{-1} sec^{-1}$ ) 及び Table 6.5 から与えられる。次に(8.11)式で与えられた  $iP_2$  を求める。

セクメンソ~~ン~~鎖長~~は~~鎖の長さ~~を~~考慮すれば、約  $3 \text{ \AA}$  で近似できる ( $\langle R_0^2 \rangle / \langle R_0^2 \rangle_f$ )<sup>1/2</sup>  $\approx (1.8)^{1/2}$ 。ここで  $\langle R_0 \rangle_f$  は自由回転模型に基づき  $\langle R_0 \rangle_f$  とする。理想鎖の内本座距離を考慮する。

(8.11)式で  $\beta = 1$  と固定し、 $p = 192$  を代入すると、 $i$  値は一般に  $1$  から  $580$  までの範囲をとることと可能であるから、(8.11)式で与えられる  $i = 1$  から  $580$  までの及座の影響を受けないことと出来る (Fig. 8.10 の曲線  $\alpha$ :  $iP_2 / k_0 a$  を参照)。 (8.11)式から1分及座の及座

値を求めた。  $k_0 a \{ 1 - (\int_0^{190} \pi_0(i, j) di) / 192 \}$  の計算結果は以下の通り。  
 $\pi_0(i)$  は (8.5) 式または (8.3) 式で与えられる。  $p = 192, j = 1$  と仮  
 定すると、  $\alpha = 0.049$  となる。

$$iP_2 = 0.95 k_0 a \tag{8.15}$$

次に (8.12 B) 式により  $iP_3$  を計算できる。  $\alpha = 0.049$  と仮定し、  $\int_0^{290} \pi_0(i, j) di$   
 において  $i = 1 \sim N/2$  ( $N = 580$ ) の範囲を考慮すると、 2番目の層以下の  
 層の分布は平均すると  $(2 \int_0^{290} \pi_0'(i) di) / 289$  である。 これを  
 用いて  $0.216$  の値を得た。  $\pi_0(i)$  の値を考慮する際は、  $P_3$  は、次

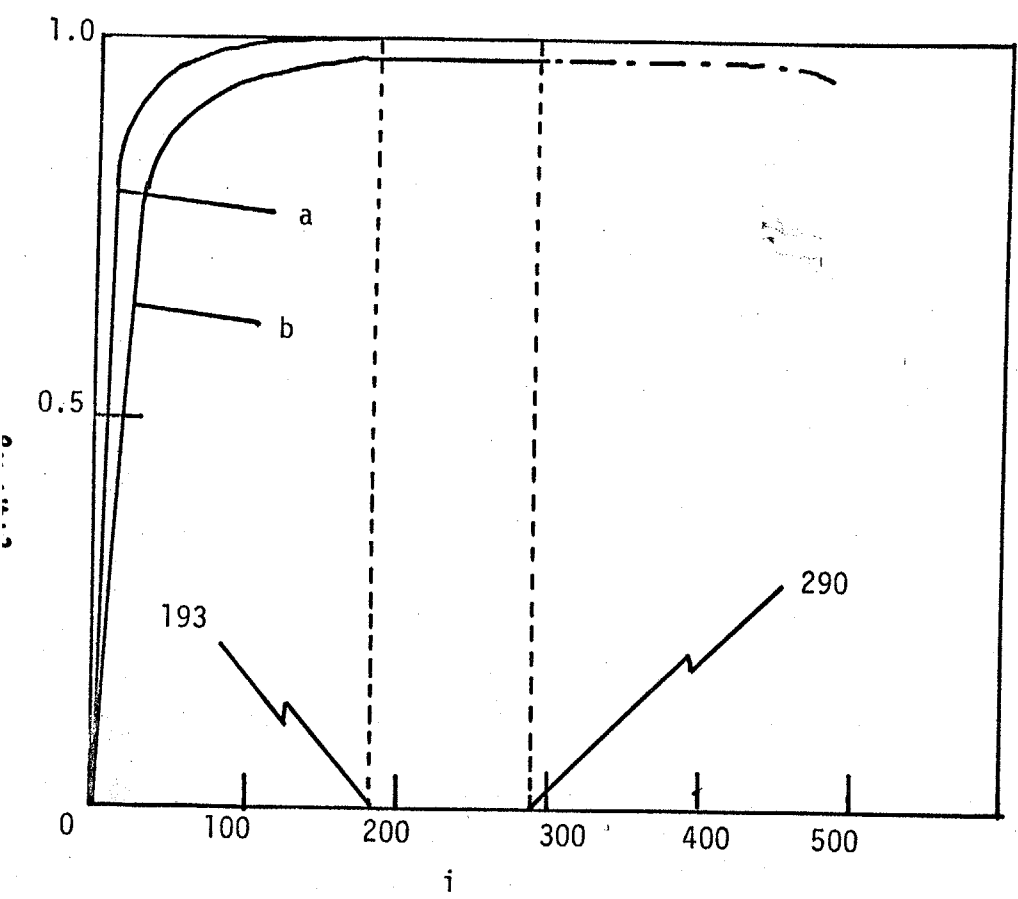


Fig 8.10 Relationship between  $iP_n/k_0 a$  and  $i$ :  
 a,  $iP_2/k_0 a$  ; b,  $iP_3/k_0 a$  .

のようになる。

$$iP_3 = 0.73 k_0 a \tag{8.16}$$

8.3.2. 逐次反応速度定数と理論反応確率との比較

オ6章で述べた逐次反応速度定数との比較であるため、各反応速度定数の並下で評価した。Table 8.1) にオ6章下で行った反応 Run 1, Run 2 の結果を3) 用いた  $k_1/k_0$  および  $k_2/k_0$  の値を示した。

Table 8.1 The values of  $k_1/k_0$  and  $k_2/k_0$  observed by photometrical measurements and calculated theoretically.

	Observed <sup>a</sup>		Calculated
	Run 1	Run 2	
$k_1/k_0$	0.97	0.93	0.95
$k_2/k_0$	0.84	0.56	0.73

<sup>a</sup> Calculated by the results of Table 6.5

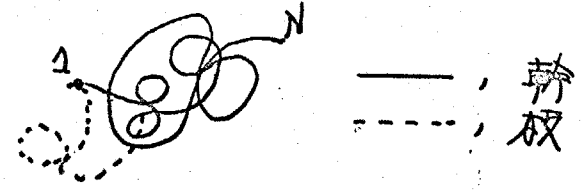
この結果を見ると、理論値は Run 1 と Run 2 の間にはいっていることである。Run 1 は下リド単独培養中の反応であり、培養中に行われる鎖のほとんどの断片がうまくまわっていることと予想される。このため、理論的反應確率から求めた結果より反応速度定数の並下度合が近いのであろう。一方、Run 2 は混合培養系の反応であり、理論的結果よりも並下の度合が大きい。この点について考えてみると、理論的において鎖のセグメントのまわりに培養という随伴が十分考慮されていないこと、オ3章から入る場合、オ1章を幹高が十分同時に固定しているための影

管、要種筋分十周の相互作用の許容、かつニ分十周の排除分環の初果な  
ど多くの同数筋を考へる。しぬ)なる、應敵とほセメント密  
度の下下及支配前因子であるといふこは、本章の結果も明らであ  
る。

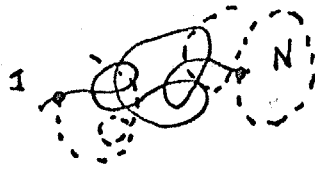
さて上に述べた結果は、オノ段目までのクラフト過程であるが、オノ  
段目の反応速度定数などの程度低下するのを知るために、オノ章の混  
合溶液系に於ける(MMA-d-ナリルステレン)ブロック共重合体  
 $St_{m} \circ K^{\circ}$  の反応(Run3)の結果を検討する。幹筋分十が  
AB型ブロックポリマーであること、1分環の枝の位置をオノ段目  
1分と同等と見做す。Table 6.7の結果より  $k_0 = 6.9 \times 10^{-2}$  (l. mol<sup>-1</sup>.  
sec<sup>-1</sup>) はオノ段目のクラフト過程の反応速度定数である。1分環  
として  $k_2 = 2.9 \times 10^{-2}$  (l. mol<sup>-1</sup>. sec<sup>-1</sup>) はオノ段目のクラフト生成過程の  
反応速度定数といふ。 (6.3.1)の混合溶液系に於けるPMMAと  
 $St_{m} \circ K^{\circ}$  の反応(Run2)の結果も  $k_0$  より5%程度大きいといふ。  
オノ段目の反応速度定数( $k_0$ )。  $6.0 \times 10^{-2}$  (l. mol<sup>-1</sup>. sec<sup>-1</sup>) である  
から  $k_2/k_0 = 0.41$  となる。一オノ、(8.13)式から反応確率  $p_4$   
を求めれば  $p_4 = 0.50 k_0 a$  となり、ほぼ一致した値といふ。  
このように低濃度、混合溶液中の反応系は、Gaussian近似のよく成り  
立つと考へられる。モデルとの対応もよく、 $k_0$  のと考へる。

本章の結果も、クラフト生成過程が鎖のセメント密度を支配因子  
として Markov過程にほぼ従うことと見做す。本章下の結果も推  
定される4分環までの比較的大きな分環をかつおよその構造を  
図式化してみる。

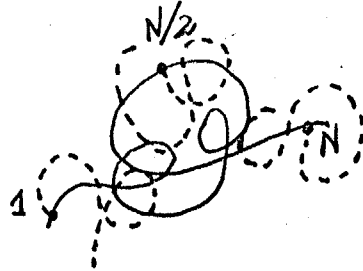
1) 1分環生成段階



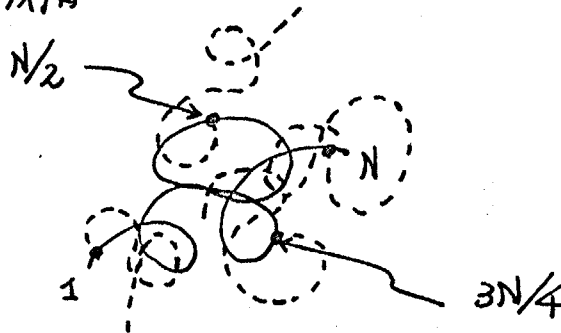
## 2) 2分双体生成段階



## 3) 3分双体生成段階



## 4) 4分双体生成段階



上記1)の構造を各段階において比較的多く生成すると推定した。

## § 8.4 まとめ

本章はフラット共重合体の生成過程の鎖のセグメント密度を支配因子として単純 Markov 過程による取り扱いは行ない鎖全体の統計的な計算及び各生成段階の反応確率及びカッソリンク反応の速度変化について検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

反応を伴うカッソリンク反応は Markovian で記述できることか可能で、反応速度の低下は反応の支配的因子と考へられたセグメントによることか明らかになった。本章の結果及び推定されるおおよその構造は、1分

双体では比較的近い位置に結合して構造、  
 分子では、両ラフト点から一定距離以上はなれ比較的近い位置に結合して構造、  
 かつこの双体は3層目の双体  
 スの双体と比較的はなれ中央部付近に結合して構造が多く  
 生成し得ることになった。

文献

1) K. Nagai, J. Chem. Phys., 37, 496 (1962)

第1章 総括

本論文は高分子重合(リビングポリマー)と重合鎖官能基間との反応により生じた共重合体を生成する過程における生成系序と生成シフト共重合体の構造、特にシフト点位置の分布との関連を明らかにし、また高分子反応の立場から生成反応における高分子効果を論じているのである。

オ1章は序論であり、以下オ2章からオ8章にかけて得られた結果について総括する。

オ2章 1)分岐シフト共重合体の生成におけるシフト点位置に及ぼす溶媒の効果 については。

PMMAとAcryl (d-メチルステリル) アセトンの反応をDMF-メチルシクロヘキサノール中、-78°Cで反応し1)分岐シフト重合を合成した。GPC, 固有粘度, 元素分析などより生成物の組成, 分子量分布であることがわかった。生成系序により構造の異なるポリマーを得ることが証明された。反応溶媒がポリマーに与える影響は、鎖の末端と結合したブロック型に近い1)分岐シフト重合を得た。PMMAの反応中における分子形態が大きく影響あることがわかった。

オ3章 スターポリマーを用いる1)分岐シフト共重合体のシフト点位置の決定 については。

オ2章で得られた結果を、重合度及び1)分岐共重合体層に与える影響を検討した。3)分岐の重合度の異なるスターポリステレンを種々合成し、そのGPCの流出ピークと各3)分岐の重合度の関係を示した。一方、1)3)の重合度のクロルメチル化ポリステレンと $Si(CH_3)_2$ のカップリング反応をDMF中、20°Cで行ない、生成した1)分岐シフト



の過渡を高くすると、ある程度誘入速度は増大し、かつ非等価的になり、  
 シも反応は長時間にわたって進行するようになる。このように多量の  
 の反応誘入される反応では、前章までの原因に加えて、誘入された反応に  
 よる反応の妨害"遮断"があることを推測した。

オ6章 トラフト共重合体の生成速度では

オ5章で推論した反応による誘入が官能基の反応に相当するものと  
 同様に目測で誘入反応速度定数を比肩測定より求めた。反応  
 系として PMA、クロルメチルエチレンステレンおよび (PMA-d-  
 テレンステレン) フロック共重合体とリビングポリマーの反応を調べた。  
 PMA と  $5 \times 10^4$  の反応では (PMA,  $\eta_0 = 5.8 \times 10^4$ ;  $5 \times 10^4$ ,  
 $\eta_0 = 5.3 \times 10^4$ ) 良溶媒 (THF),  $-78^\circ\text{C}$  に  $6 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$   
 程度の速度定数をもつことがわかった。また混合溶媒系 (THF-  
 メチルシクロヘキサン) ( $5 \times 10^4$ ,  $\eta_0 = 2.0 \times 10^4$ ) では  $(9.0$   
 $\sim 5.0) \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  と反応速度定数は低下した。各生成  
 段階における反応速度定数の傾向は、反応溶媒がポリマーに対して  
 貪らるにつれ、誘入速度定数の重合度が増加するにつれ、反応速度定  
 数の低下は大きくなった。フロック共重合体との反応で得られた結果  
 とあわせて考えると、得られた結果、各段階の誘入速度定数は急  
 激に低下することである。この現象は、オ5章で得られた推論に対応  
 するもので、反応は反応の初期より遅れていることがわかった。  
 一方、用いた側鎖の種類の違いをみるにクロルメチル基  
 との反応はエステル基との反応に比べて、10倍程度遅いことがわ  
 かった。以上より、誘入反応速度定数の低下という点では  
 同様の結果が得られた。



の影響を明らかにし、高分子反応における基礎的見地を加えること  
ができた。

# 投稿論文

## 1. Studies on the Formation of Graft Copolymer by Coupling Reaction.

I. Effects of the Dimension of Backbone Polymer in Solution on the Formation of Graft Copolymer

Koji Ishizu, Takashi Fukutomi, Toshio Kakurai, and Tatsuya Noguchi  
Polymer J., Vol. 4, 105 (1973)

## 2. Formation of Multi-Branched Graft Copolymer by Coupling Reaction.

Koji Ishizu, Takashi Fukutomi, and Toshio Kakurai  
Polymer J., Vol. 7, No. 2 (1975) in press

## 3. Coupling Reaction of Poly( $\alpha$ -methylstyryl)anion with (MMA - $\alpha$ -methylstyrene) Block Copolymer.

Koji Ishizu, Takashi Fukutomi, and Toshio Kakurai  
J. Polym. Sci., in press

## 4. スチレン共存下におけるクロルメチル化ポリスチレンとポリスチリルアニオンとのカップリング反応

石津 浩 = 碓 富 元 . 加倉井 敏 夫  
日 化 誌 . No. 3. 21 (1975)

## 5. Reaction Rate of the Formation of Graft Copolymer by Coupling Reaction

Koji Ishizu, Takashi Fukutomi, and Toshio Kakurai  
内容審査済, 英文審査中. Polymer J.

## 6. ブロム素重合体の生成に關する理論的考察

石津 浩 = , 碓 富 元 , 加倉井 敏 夫  
高分子化学, 投稿中.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始御指導下さいました  
加倉井敏夫教授、楳原元助教授 ならびに野口建彌  
名誉教授 に深く感謝致します。

本研究の一部に協力してくださいました本郷岳男氏 に深く感  
謝致します。

またいろいろ協力してくださいました加倉井楳原研  
究室の皆さまに深く感謝致します。